image
not
available

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ZWÖLFTER JAHRGANG.

JANUAR — JUNI.

BERLIN
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N.W. CARLSTRASSE 11
1879.

Sitzung vom 13. Januar 1879.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende beklagt, dass ihm die schmerzliche Pflicht obliege, die erste Sitzung im neuen Jahre mit einer Trauerbotschaft zu eröffnen.

Am 23. December vorigen Jahres ist der Gesellschaft ihr Ehrenmitglied

Heinrich Buff,

Professor der Physik an der Universität Giessen, durch den Tod entrissen worden. Mit ihm ist wieder ein Forscher aus dem schon recht klein gewordenen Kreise von Gelehrten geschieden, welche sich gegen die Mitte dieses Jahrhunderts hin um die mächtige Persönlichkeit Liebig's geschaart und durch ihr wunderbares Zusammenwirken an der kleinen hessischen Universität Giessen während einiger Jahrzehnde einen Anziehungspunkt für die aufstrebende Generation der chemischen Forscher aller Nationen geschaffen hatten.

Heinrich Buff hatte sich ursprünglich der Chemie gewidmet. Nachdem er in Göttingen promovirt hatte, war er in das damals eben gegründete Giessener Laboratorium eingetreten und so einer der ersten Schüler Liebig's geworden, mit dem er fast gleiches Alter hatte. Damals glaubte der junge Chemiker Neigung für eine praktische Laufbahn in sich zu spüren und trat deshalb während einiger Zeit in die grosse Kestner'sche Fabrik zu Thann im Elsass, um die chemische Grossindustrie kennen zu lernen. Allein bald gewann die Lust an der reinen Wissenschaft wieder die Oberhand in seinem Geiste und er ging auf Liebig's Empfehlung nach Paris, wo er das Glück hatte, mehrere Jahre lang mit Gay-Lussac in Beziehung zu treten, welcher den jungen Mann, um ihm die Fortsetzung experimentaler Studien zu ermöglichen, in sein Laboratorium aufnahm. Der Umgang

mit dem berühmten französischen Forscher war bestimmend für seinen Lebensweg; während er sich früher ausschliesslich mit chemischen Studien beschäftigt hatte, waren es nunmehr physikalische Aufgaben, zumal aber Forschungen auf den Grenzgebieten zwischen Physik und Chemie, denen er sich mit Vorliebe zuwendete. Nach seiner Rückkehr aus Frankreich habilitirte sich Buff als Privatdocent in Giessen, wurde bald darauf Lehrer der Physik und der Maschinenlehre an der höheren Gewerbeschule in Cassel, wo er mit Bunsen zusammenwirkte, und wurde dann gegen das Ende der dreissiger Jahre als Professor der Physik nach Giessen zurückberufen. Dort hat er während eines Zeitraums von vierzig Jahren eine Lehrthätigkeit geübt, deren segensreicher Erfolg in der dankbaren Erinnerung seiner zahlreichen Zuhörerkreise fortlebt, gleichzeitig aber und im Verein mit seiner Wirksamkeit als Lehrer ein Forscherleben entfaltet, wie es nicht schöner gedacht werden kann.

Sie erwarten nicht, dass ich es heute schon versuche, Ihnen, wenn auch nur in grossen Zügen, die lange Reihe hervorragender Arbeiten darzulegen, welche Heinrich Buff während dieser vielen Jahre auf den wichtigsten Gebieten der Physik, wie in der Lehre von der Bewegung der Luft und des Wassers, von der Elasticität, so in fast allen Theilen der Wärmelehre, so zumal in der Elektricitätslehre ihrem ganzen Umfange nach, ausgeführt hat. Ein specieller Fachgenosse des Dahingeschiedenen wird Ihnen — ich zweifle nicht daran — das Bild dieser fruchtbaren Thätigkeit in entsprechendem Rahmen entrollen. Aber ich will es mir nicht versagen, Sie heute an die bahnbrechenden chemischen Forschungen zu erinnern, welche wir Heinrich Buff verdanken. Eine gemeinschaftlich mit seinem Freunde Friedrich Wöhler unternommene Untersuchung über die elektrische Einwirkung des Aluminiums auf neutrale Chloride führte zu der wichtigen Entdeckung des Siliciumwasserstoffs. Bei der im Anschluss an diese Beobachtung studirten Einwirkung der Salzsäure, der Brom- und Jodwasserstoffsäure auf das Silicium entdeckten die beiden Forscher die merkwürdigen Körper, welche wir heute als das Chloroform, das Bromoform und das Jodoform der Siliciumreihe betrachten. Die ersten Anfänge einer der Chemie der Kohlenstoffverbindungen entsprechenden Chemie des Siliciums waren hiermit gegeben.

Auch bleibt es unvergessen, was er durch seine literarische Wirksamkeit den Chemikern geworden ist. Sein „Versuch eines Lehrbuchs der Stöchiometrie“ war eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiete. Durch seine „Grundzüge der Experimentalphysik mit Rücksicht auf Chemie und Pharmacie“, besonders aber durch das mit seinen Freunden Hermann Kopp und Friedrich Zamminer gemeinschaftlich geschriebene Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie, welches die Einleitung zu dem bekannten Graham-Otto'schen Werke bildet, hat er sich um die physikalische Ausbildung der jün-

geren Generation von Fachgenossen ein bleibendes Verdienst erworben. Auch wollen wir in einer Gesellschaft, welche zumal der chemischen Forschung gewidmet ist, uns stets mit besonderem Danke erinnern, dass Heinrich Buff ein Mitbegründer des Liebig-Kopp'schen Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie gewesen ist, eines Werkes, ohne dessen Hülfe die chemische Forschung der Gegenwart thatsächlich nicht mehr gedacht werden kann.

Noch mag es demjenigen, der als Schüler zu Buff's Füssen gesessen hat, der sich später seiner brüderlichen Freundschaft rühmen durfte, der seit seiner Studienzeit, Jahr um Jahr, persönlich mit ihm verkehrte, sei's unter dem gastlichen Dache des Freundes, sei's am eignen Heerde, sei's dass er mit ihm die Alpen oder die Appeninen durchstreifte, ihm mag es wohl anstehen, dass er in diesem Kreise von Freunden und Fachgenossen des liebenswürdigen Wesens des seltenen Mannes gedenke.

Heinrich Buff stammte aus einer Familie, aus welcher eine in weitestem Kreise bekannt gewordene edle Frauengestalt hervorgegangen ist. Sein Vater war der Bruder jener unvergesslichen Charlotte Buff, deren herrliches Bild von Goethe's Meisterhand gezeichnet, in dem Gedächtnisse des deutschen Volkes fortlebt. Wie oft sind die Freunde im Umgange mit dem Dahingeschiedenen an dieses Bild erinnert worden! Derselbe hohe Sinn, dieselbe Einfachheit der Sitte, dieselbe unveränderliche Harmonie der Stimmung, dasselbe kindlich heitere, jedem harmlosen Scherze zugängliche Gemüth, dieselbe gewinnende Form im Umgang, ja selbst in der äusseren Erscheinung! Haben doch viele der Freunde in seinem milden, aber gleichwohl männlich schönen Antlitz einen Zug der Aehnlichkeit mit dem Portrait seiner unvergleichlichen Tante zu erkennen geglaubt!

Ja, Heinrich Buff war eine glücklich angelegte Natur! Mit schneidiger Schärfe des Geistes einigte sich bei ihm eine unerschöpfliche Güte des Herzens, so dass ein herbes Urtheil, welches der Verstand nicht umhin konnte zu fällen, durch das Wohlwollen, mit dem es zum Ausdruck gebracht wurde, zur Hälfte seinen Stachel verloren hatte. So kam es, dass er, obwohl von unerbittlicher Strenge gegen sich selbst, Anderen gegenüber stets nachsichtig erschien. Von einer Uneigennützigkeit der Gesinnung, in welcher das eigene Selbst kaum eine Stätte fand, — von einer Berufstreue, welcher jede andere Rücksicht weichen musste, — voller Theilnahme für jedwede Aufgabe eines Anderen, wie weit sie auch von der seinigen abzuliegen schien, und Ansicht oder Rath mit einer Wahrheitsliebe aussprechend, welcher jeder Winkelzug fremd war, aber stets mit der anspruchslosen Bescheidenheit, wie sie nur überlegenen Menschen eigen ist, — von einer Hülfsbereitschaft, welche kein Opfer scheute, — im geselligen Umgang von einer sich stets gleichbleibenden Heiterkeit, die sich zumal in jüngeren Jahren bis zum

frohen Muthwillen steigern konnte, aber dabei immer von einer würdevollen Haltung, welche jeder Zweideutigkeit das Wort abschnitt und den Unberufenen ferne hielt, — kann es da Wunder nehmen, dass ein so glücklich gearteter Charakter in dem Kreise seiner Angehörigen, seiner Freunde, seiner Schüler einen Zauber übte, von dem sich Alle, die in demselben verkehrten, sympathisch angeweht fühlten?

Wohl konnte es denjenigen, der zuerst in diesen Kreis eintrat, befremdlich berühren, dass er, eben noch mit entgegenkommender Höflichkeit begrüsst, sich in der nächsten Viertel Stunde bereits in eine lebhafte Discussion verstrickt sah, wenn er nicht etwa schon von der Bewegung stürmischer Debatte mit ergriffen war. Diese Lust an der Controverse war eine Eigenthümlichkeit des Mannes, welche dem Verkehr mit ihm einen besonderen Reiz verlieh. Niemand konnte auch nur für einen Augenblick wähnen, dass er einer rechthaberischen Disposition gegenüberstehe; jeder fühlte, dass diese lebhafte Natur für ihr Wohlbefinden einer beständigen geistigen Bewegung bedurfte, gerade so wie es Organismen giebt, denen unausgesetzte Körperbewegung Lebensbedingung ist. So kam es, dass diese disputatorische Neigung den älteren Freunden eine stets willkommene Würze der Unterhaltung, den jüngeren eine unerschöpfliche Quelle der Belehrung ward. Auch ist Buff des seltenen Glückes theilhaftig geworden, dass er sich stets des Besitzes eines schönen Kreises warmer und treuer Freunde bewusst war. Von den Vielen, welche seinem Herzen nahe standen, seien hier nur von den Aelteren Justus Liebig und Friedrich Wöhler, von den Jüngeren Hermann Kopp und der früh verstorbene Friedrich Zamminer genannt.

Der Heimgegangene war am 23. Mai 1805 zu Rödelheim bei Frankfurt a. M. geboren, er hatte also das Alter, welches so oft als die Grenze des menschlichen Lebens betrachtet wird, bereits überschritten. Fügen wir dem in dieser flüchtigen Skizze bereits Gesagten noch hinzu, dass seine Tage inmitten des glücklichsten Familienkreises dahin geflossen sind unter Lebensbedingungen, gleichweit entfernt von der Klippe des Ueberflusses, wie von dem Drucke des Bedürfens, dass er sich einer unvergleichlichen Gesundheit erfreut hat, welche ihm gestattete, unablässig während eines halben Jahrhunderts eine fruchttragende Thätigkeit in der Wissenschaft seiner Wahl zu üben, dass ihm, wenn auch Krankheit zeitweise die letzten Jahre trübte, die Klarheit des Geistes und die Kraft und Lust zur Arbeit bis ans Ende treu geblieben sind, so dürfen wir wohl sagen, dass hier ein schönes reiches Leben seinen von dem unerbittlichen Naturgesetze geforderten Abschluss gefunden hat.

Die Angehörigen, die Freunde, die Schüler, welche wohl gehofft und geglaubt hatten, dass diese eiserne Natur, in ihrer seltenen Vereinigung von geistiger und körperlicher Kraft, auf noch längere Dauer angelegt

sei, werden gleichwohl den Verlust des geliebten Gatten und Vaters, des theuren Freundes, des hingebenden Lehrers lange und schmerzlich empfinden; denen aber, welche mit ihm die sonnigen Pfade der Jugend gezogen sind, ist durch seinen Tod eine Lücke entstanden, die sich nicht wieder schliessen wird.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Todten zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bemerkt, dass die in der General-Versammlung vom 19. December 1878 zu auswärtigen Vice-Präsidenten erwählten Herren: R. Fittig und Lothar Meyer, sowie die zu auswärtigen Ausschuss-Mitgliedern gewählten Herren: Peter Griess, W. Lossen, R. Otto, O. Wallach, F. Hoppe-Seyler, R. Hoffmann, A. Lieben und A. Laubenheimer sämmtlich die auf sie gefallene Wahl angenommen haben.

Hr. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Paul Lauterbach, Emil Kohnstamm, } stud. chem., Zürich, chem. Laborat. d. Polytechn.;

M. Hohmann, Heidelberg, Villa Bergheim;

S. Atkinson, Dispensing Establishment, London, W. 35 Bakerstreet, Portman Square;

Dr. W. Jeftánowitsch, Riga, Suwarow Str. 20;

Dr. F. C. E. van Embden, Apotheker in Utrecht;

Dr. med. Ludwig Brieger, Physiolog. Institut, Berlin, Dorotheen-Str. 10;

Edward G. Geoghegan, Royal Asylum, Morningside, Edinburg;

E. S. Dias, Compenhia Lisbonense de Illuminacão à Gaz in Lisboã, Rua de Boã Vista.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

J. Risler, Paris, 98 rue de Vaugirard (durch Ph. de Clermont und H. Grosheintz);

Steffens, Chemiker d. vereinigten chem. Fabriken zu Oker und Braunschweig, Robert Wahl, Max Henius, Gerb. Lösekann, } Chem. Laborat des kgl. Polytechnic. zu Hannover } (durch Cuno Ehler und P. Hunaeus);

Carl Meyer, Assist. a. chem. Laborat. des Polytechn. in Zürich (durch Victor Meyer und W. Weith);

Heinrich Züblin, stud. chem., Zürich, zum Schanzenberg (durch Victor Meyer und W. Weith);

H. von Arkum, Apotheker,
Dr. P. C. Plugge, Prof. d. Chemie und Toxicologie a. d. Univ.
} Groningen (durch Tjaden Moddermann und J. M. Gunning);

Dr. Julius Schuncke,
Stud. Cossack,
} Chem. Institut in Kiel (durch L. Rügheimer und A. Ladenburg);

Anton Scheibe,
Joseph Ziegler,
Ludwig Klein,
Max Schlosser,
Carl Bernhard,
Osc. R. Jackson,
Carl Riedel,
Jul. Marx,
Dr. F. Binder,
Alfred Beran,
} stud. chem.
Victor Goldschmidt, Hütten-Ingenieur,
} Chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissenschaften in München (durch C. Wurster und Emil Fischer);

Sebastiano Speciale, stud. chem., Rom, Istituto chimico (durch Rob. Schiff und A. Pinner);

Franz Mylius, Apotheker, Berlin, Georgenstr. 35 (durch G. Körner und P. Meyer);

Alexander Angell aus Bergen,
Victor Düesberg aus Bochum,
Julius Gerr aus Mattersdorf (Comitat Oedenburg; Ungarn),
Ludw. v. Heuser aus Augsburg,
Ludw. Lehmann aus Speyer,
Josef Plöchl aus Schönberg (Niederbayern),
Aug. Stellwaag aus Ansbach,
James A. Mac Parlane aus Glasgow,
} Chem. Laborat. der techn. Hochschule in München
Dr. Oscar Löw, Adjunct a. pflanzenphysiolog. Institut in München,
} (durch E. Erlenmeyer und Fr. von Hörmann);

E. Jahns, Apotheker in Göttingen (durch H. Hübner und Jul. Post);

Fräul. Malvina Grossmann, St. Petersburg, Chem. Univ.-Laborat. (durch N. Menschutkin und Alexis Wischnegradsky;

F. Flawitzki, Docent d. Chemie a. d. Univ. Kasan (durch Al. Saytzeff und W. Rudnew);

Joh. Georg Bender, Chem. Univ.-Laborat., Berlin (durch O. Doebner und Ferd. Tiemann);

Dr. J. Forster, Prof. d. Hygiene an der Universität Amsterdam, Nicolaas Witsenkade No. 8 (durch A. Baeyer und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Ludwig Landshoff. Ueber die Methylderivate und die Homologen des α-Naphtylamins. Inaug.-Dissert. Berlin 1878. (Vom Verf.)

M. C. Marignac. Sur l'Ytterbine, terre nouvelle contenue dans la Gadolinite. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. December 1878.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Franck, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

Es wird beschlossen, die erste Gesellschafts-Sitzung im Jahre 1879 am 13. Januar abzuhalten. Im April 1879 soll nur eine Sitzung und zwar am 28. April stattfinden, da der zweite Montag in diesem Monat mit dem zweiten Osterfeiertage zusammenfällt.

Der Schriftführer: Ferd. Tiemann. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

1. N. Franchimont: Ueber das Betulin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anfang dieses Jahres machte ich die Mittheilung, dass Hr. Wigman sich mit einer Arbeit über das Betulin beschäftigte, und halte es desshalb für angemessen, die Erfahrungen mitzutheilen, obgleich sie nicht erfreulicher Natur sind.

Hr. Wigman hat Birkenrinde mit siedendem Alkohol von 96 pCt. ausgezogen, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Wasser, später mit Natronlauge, behandelt; dann zuerst aus Benzol krystallisirt und nachher zur völligen Entfärbung in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Er bekam so das Betulin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 251°. Statt Benzol wandte er auch für die erste Krystallisation und zwar mit sehr gutem Erfolg Petroleum an.

Die Elementaranalysen des Betulins lieferten folgende Resultate:

C	80.1	80.12	79.49	79.7	79.57	80.18	79.37
H	11.15	11.18	10.97	11.13	11.19	11.43	11.31.

Er stellte sich nach Hausmann's Angaben das Acetat vom Schmpkt. 216° dar, welches folgende Zahlen gab:

C	76.84	76.88
H	10.61	10.31.

Aus diesem Körper, der lange, farblose Nadeln bildete, regenerirte er auch das Betulin durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, und dieses lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol folgende Zahlen:

C	79.87	79.71
H	11.20	11.16.

Er hält also die Hausmann'sche Formel für die richtige, $C_{36} H_{60} O_3$ für das Betulin und $C_{36} H_{58} O (C_2 H_3 O_2)_2$ für das Acetat.

Die erste Absicht war, entweder durch Wasserentziehung oder durch Reduction aus dem Betulin einen Kohlenwasserstoff darzustellen. Nach einigen vorläufigen Versuchen im kleineren Maassstabe (Erhitzen des leicht zersetzbaren Einwirkungsprodukts von Brom auf Betulin für sich oder mit Anilin, Destillation des Betulins über Zinkstaub im Wasserstoffstrom u. s. w.) entschied er sich für die Einwirkung des Phosphorpentasulfids als die bequemste und grösste Ausbeute liefernde.

Er erwärmte 1 Th. Phosphorpentasulfid und 3 Th. bei 120° getrocknetes Betulin, beide zu Pulver gerieben und innig gemischt, jedesmal etwa 100 g, in einer Retorte. Das Gemisch schmilzt bald, und es entweichen Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff; deshalb wurden die Operationen im Kohlensäurestrome vorgenommen. Nach etwa zwölf Stunden war die Reaction beendigt, und wurde die Flüssigkeit abdestillirt, bis das Thermometer etwa 300° zeigte, und nur noch braunrothe, dicke Massen übergingen. Das erste Destillat betrug etwa 20 pCt. des angewandten Betulins. Es wurde zuerst mit Kalilauge gewaschen und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Der über 290° siedende Theil bleibt dann zurück. Dieser hochsiedende Theil wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Phosphorpentasulfid erhitzt, lieferte aber keine niedriger siedenden Produkte mehr. Die mit Wasserdampf überdestillirte Flüssigkeit wurde erst mit geschmolzenem Chlorcalcium, dann mit Natrium getrocknet und fractionirt destillirt. Nach 30maligem Fractioniren waren die von 5 zu 5 Grade aufgefangenen Portionen zwischen 240 und 260° die grössten und ungefärbt, während sie sich beim längeren Stehen an der Luft färbten. Die Fraction 250—255° betrug etwa 10 pCt. der ganzen Menge und wurde analysirt. Sie gab folgende Zahlen:

C	88.63	88.75
H	11.73	11.12.

Die Flüssigkeit war also als ein Kohlenwasserstoff zu betrachten, welcher die Formel $C_{12}H_{18}$ haben könnte, welche C 88.88 und H 11.12 verlangt, obgleich auch $C_{11}H_{16}$ mit C 89.1 und H 10.9 und $C_{13}H_{20}$ mit H 88.65 und H 11.35 nicht ausgeschlossen sind.

Er bestimmte nach der V. Meyer'schen Methode die Dampfdichte und fand das eine Mal 170, das andere Mal 175 als Molekulargewicht. Nun verlangt $C_{12}H_{18}$ 162, $C_{13}H_{20}$ 176 der Theorie nach. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass der Kohlenwasserstoff nicht vollständig rein war.

Er studirte auch das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs Oxydationsmitteln gegenüber aber ohne entscheidende Resultate. Stets wurde viel Essigsäure gebildet und daneben äusserst kleine Mengen von anderen Säuren, bisweilen mit dem Geruch der höheren Fettsäuren. Es gelang ihm aber nicht, diese zu reinigen. Die Versuche wurden mit dem Chromsäuregemisch, mit Kaliumpermanganatlösung und mit verdünnter Salpetersäure, angestellt. Im letzteren Falle entstanden klebrige, stickstoffhaltige Massen.

Um sich über die Natur des Kohlenwasserstoffs eine Ansicht bilden zu können, wurde sein Verhalten gegen verschiedene andere Reagentien studirt. So wurde er nach und nach mit Brom zusammengebracht und beide Flüssigkeiten zuvor mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und abgekühlt, da starke Erwärmung stattfand. Anfangs wurde das Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen, aber bald darauf fand starke Entwickelung dieses Gases statt. Es gelang aber nicht, ein Bromderivat mit einigermaassen guten Eigenschaften zu erhalten.

Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, wurde der Kohlenwasserstoff schwarz, und es entwich schweflige Säure. Die Masse wurde mit Wasser verdünnt und mit Bariumcarbonat gesättigt, es konnten aber nur Spuren eines Bariumsalzes erhalten werden. Mit verdünnter Schwefelsäure veränderte sich der Kohlenwasserstoff auch nach längerer Zeit nicht. Mit etwas concentrirterer Säure färbte er sich, lieferte aber weder Sulfosäuren noch Hydrate.

Beim Behandeln mit Salpetersäure von verschiedener Concentration wurden Nitrokörper erhalten, am besten mit verdünnter Säure. Der Kohlenwasserstoff wurde mit dem doppelten Volum Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 längere Zeit auf 70° erwärmt. Die anfangs oben auf schwimmende Flüssigkeit war nun verschwunden, und eine schwerere, unten liegende hatte sich gebildet. Diese wurde mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen versucht, das Produkt zu destilliren, wobei aber Zersetzung unter Blausäureentwickelung stattfand. Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 5.008 pCt., zu wenig also, die Einführung einer Nitrogruppe zu beweisen. Der Kohlen-

wasserstoff wurde weiter unter Abkühlen in rauchender Salpetersäure gelöst. Rothe Dämpfe entstanden dabei nicht, und beim Ausgiessen in Wasser stellte er eine dickflüssige Masse dar. Mit demselben schlechten Resultate wurde die Nitrirung in Essigsäurelösung versucht; hier wurde selbst schliesslich erhitzt, ohne dass sich rothe Dämpfe zeigten. Die gebildeten Körper aber enthielten nur 3.5 pCt. Stickstoff.

Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Salzsäure durch Einleiten von Salzsäuregas unter Abkühlen oder in ätherischer Lösung oder endlich beim Erhitzen zu verbinden, lieferten ihm nur Körper mit 2 bis 3 pCt. Chlor. Jod wirkt auf den Kohlenwasserstoff selbst beim Erhitzen so gut wie gar nicht ein.

Aus diesen Versuchen einen Schluss über die Natur dieses Kohlenwasserstoffs zu ziehen, ist leider nicht möglich, denn einerseits erinnert dieser Körper an gewisse Terpene, andererseits an gewisse hoch molekulare, aromatische Kohlenwasserstoffe. Es muss also vorläufig dahin gestellt bleiben, zu welcher Gruppe er gehört.

2. N. Franchimont: Ueber Lactucon.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich von Hrn. de Vry eine ziemliche Menge Lactucanium (von Hrn. Aubengier aus Clermont-Ferrand herrührend und aus *Lactua altissima* dargestellt) bekommen hatte, veranlasste ich Hrn. Wigman das Lactucon darzustellen und mit dem Betulin in seinem Verhalten zu vergleichen.

Das Lactucanium wurde zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol wiederholt ausgezogen. Der Rückstand, mit Alkohol von 90 pCt. gekocht, lieferte beim Abkühlen Warzen, welche, einige Male aus Alkohol unter Beifügung von Thierkohle umkrystallisirt, sich als Anhäufungen mikroskopisch kleiner Nadeln zeigten. Der Schmelzpunkt lag bei 296°. Nach dem Schmelzen ist es amorph. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Petroleum. Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	Ber. f. $C_{14}H_{24}O$
C	80.83	80.90	80.78	80.76	80.77
H	11.55	11.86	11.75	11.41	11.53.

Diese Zahlen stimmen nicht mit denen, welche Lenoir und Ludwig erhalten haben, überein. Das Lactucon wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 20 Stunden lang am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, dann das Anhydrid abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 295°, und das Produkt gab die Analyse III, zeigte sich also als unverändertes Lac-

tucon. Nun wurde es mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Nach Abdestilliren des Anhydrids und Umkrystallisiren aus Alkohol hatte das Produkt wieder den Schmelzpunkt 296° und gab die Analyse IV, war also noch unverändertes Lactucon.

3 Th. wurden nun mit 1 Th. Phosphorpentasulfid gemischt und erwärmt und, nachdem die Schwefelwasserstoffentwickelung vorüber war, im Kohlensäurestrom destillirt. Das Destillat wurde mit Kalilauge gewaschen und mit Wasserdampf übergetrieben, dann mit geschmolzenem Chlorcalcium und schliesslich mit Natrium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Es fing an bei 140° zu kochen und destillirte bei 275°. Der zwischen 247 und 252° siedende Theil wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. f. $C_{14}H_{22}$
C	88.23	88.54	88.43
H	11.37	11.67	— .

Es war also ein Kohlenwasserstoff, welchen man sich durch Wasserentziehung aus dem Lactucon entstanden denken kann. Leider hatte Hr. Wigman nicht Material genug, um diesen Kohlenwasserstoff genauer untersuchen zu können. Nach seinen Untersuchungen scheint das Lactucon, empirisch wenigstens, homolog mit Campher und mit dem Zeorin von Paternò zu sein.

---

3. A. Franchimont: Ueber Zinkacetat.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Seit einiger Zeit beschäftigt mit Untersuchungen über die Molekulargrösse und die chemische Constitution von Salzen organischer Säuren, über welche ich, da sie noch nicht beendigt sind, später der Gesellschaft berichten werde, habe ich einige Erfahrungen über das Zinkacetat gesammelt, welche ich schon jetzt mittheilen möchte. Nachdem ich die französischen, englischen, italienischen und deutschen Handwörterbücher (v. Fehling), sowie die grösseren Hand- und Lehrbücher wie von Kolbe, Gerhardt und Gmelin über dieses Salz nachgeschlagen und, so weit sie mir zu Gebote stand, die daselbst angegebene, ursprüngliche Literatur zu Rathe gezogen hatte, sah ich doch, obgleich ich verschiedene Angaben über das Verhalten dieses Salzes in der Hitze fand, den Wassergehalt übereinstimmend zu drei Molekülen angegeben. Zwei dieser Wassermoleküle sollen nach verschiedenen der genannten Autoren bei 100° entweichen.

Es wunderte mich deshalb sehr, dass ich bei einem reinen, essigsauren Zink nur zwei Moleküle Wasser fand, und ich machte eine

Reihe von Bestimmungen, um über diesen Punkt Gewissheit zu bekommen.

Reines, essigsaures Zink wurde unter Zufügen einiger Tröpfchen Essigsäure in siedendem Wasser gelöst und krystallisirte beim Abkühlen. Diese Krystalle wurden auf einem unglasirten Teller einige Tage der umgebenden Luft ausgesetzt. 1.2542 g gaben nach dem Trocknen im Wasserbade 1.0452 g, verloren also 16.6 pCt. Wasser. Das Zink wurde bestimmt als Sulfat durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, aber nicht zum Glühen, nachdem ich mich zuvor überzeugt hatte, dass diese Methode genügte, denn 0.8058 g Zinkoxyd, aus Carbonat durch Glühen erhalten, gaben mir 1.5956 wasserfreies Zinksulfat, während 1.6016 gefunden werden mussten.

0.9013 des getrockneten Acetates gaben 0.7896 $ZnSO_4$ = 0.3187 Zn, also 35.3 pCt. Zn; 0.9134 gaben 0.8062 $ZnSO_4$ = 0.3254 Zn, also 35.6 pCt. Zn, und 0.7594 gaben 0.6740 $ZnSO_4$ = 0.2721 Zn, also 35.8 pCt. Zn.

Es wurde nun eine kalt gesättigte Lösung, ohne Beifügung von Essigsäure, dargestellt und diese im Luftbade über Schwefelsäure verdampft; es bildeten sich schöne, grosse Krystalle, welche zwischen Papier gepresst, dann zu Pulver gerieben und noch zweimal gepresst wurden; sie bildeten dann ein staubiges Pulver. 1.4120 g gaben nach dem Trocknen im Wasserbade 1.1772, verloren also 16.6 pCt. Wasser, 1.0376 gaben 0.8640, verloren also 16.7 pCt. Wasser.

Die Zinkbestimmungen wurden jetzt durch Eindampfen mit Salpetersäure und Glühen des Nitrats gemacht. 1.1772 des trockenen Acetates gaben 0.5250 ZnO = 0.4202 Zn, der Zinkgehalt des getrockneten Salzes war also 35.7 pCt.; 0.8123 gaben 0.3622 ZnO = 0.2906 Zn, der Zinkgehalt war also 35.7 pCt.

Das Zinkacetat wurde nun unter Zufügen von wenig Essigsäure in kaltem Wasser gelöst und bei einer Temperatur unter 15° der freiwilligen Verdampfung überlassen. Die gebildeten Krystalle wurden aus der Mutterlauge genommen und wie die vorigen behandelt.

1.4512 g gaben nach dem Trocknen im Wasserbade 1.2094, verloren also 16.6 pCt. Wasser. Die 1.2094 g getrockneten Salzes gaben 0.5392 ZnO = 0.4326 Zn, enthielten also 35.7 pCt. Zn. Die erhaltenen Resultate zeigten, dass das krystallisirte Acetat nur zwei Moleküle Wasser enthält, welche bei 100° entweichen, denn die Theorie verlangt 16.4 pCt. Wasser und 35.5 pCt. Zn im wasserfreien Salze.

Nachdem dies festgestellt war, erfuhr ich, dass Hr. Dibbits schon im Jahre 1872 dieselbe Erfahrung gemacht und diese Untersuchungen im „Maandblad vor Natuurwetenschappen" beschrieben hatte, während auch Berthelot im Jahre 1873 (Annal. de Chim. et de Phys., 4. Serie, T. XXX, p. 190) angiebt, dass krystallisirtes Zinkacetat zwei Moleküle Wasser enthält. Meine Erfahrungen bestätigen

also nur die Untersuchung des Hrn. Dibbits, der den Zinkgehalt auf andere Weise als ich bestimmt hat.

Ueber das Verhalten dieses Körpers in der Hitze sind, wie schon angegeben, die Meinungen getheilt. Einige scheinen den Untersuchungen von Voelckel, 1840, (Annal. Pharm. 34, S. 220) mehr Werth beizulegen, andere ziehen die spätere von Larocque, 1847, (Recueil des Trav. de la Soc. Pharm. 1847, p. 54) vor. Ersterer erhitzte das wasserfreie Salz in einer Retorte, sah, dass es schmilzt und Essigsäure, Kohlensäure und Aceton abgiebt, während perlmutterartige Blättchen sublimiren, welche er für ein saures Salz erklärt, das aber sehr unbeständig ist. Letzterer sagt, dass es anfangs in seinem Krystallwasser schmilzt, dann fest wird und bei 190—195° schmilzt, und dass perlmutterglänzende Blättchen von wasserfreiem Zinkacetat sublimiren, während Aceton übergeht.

Nach meinen Erfahrungen schmilzt das Salz nicht in seinem Krystallwasser. Nur wenn es in dicken Lagen erhitzt wird, condensirt sich das aussen entweichende Wasser im Inneren und bildet dann durch Lösen des Salzes eine flüssige Masse, die von einer trockenen umgeben ist. Der Schmelzpunkt des wasserhaltenden Salzes im Capillarröhrchen liegt bei 235—237°, das des getrockneten, also wasserfreien Salzes bei 241—242° und nicht bei 190—195°. Bei dieser Temperatur sublimirt wasserfreies Salz, dasselbe schmilzt nicht leichter als das getrocknete, wie Voelckel angiebt, sondern genau bei derselben Temperatur von 242°. Es verliert nichts am Gewicht beim Trocknen im Wasserbade und enthält 35.7 pCt. Zn, wie die Bestimmung durch das Nitrat lehrte, denn 0.5630 g gaben 0.2510 ZnO = 0.2014 Zn. Es ist also wasserfreies Zinkacetat, wie Larocque angegeben hat.

Dieses sublimirte Zinkacetat ist ohne etwas zu hinterlassen, also wahrscheinlich ohne Zersetzung, flüchtig, wenn man nur den Druck erniedrigt. Mittelst eines Linnemann'schen Wasserhahnes erhielt ich einen Druck von 150 mm und sublimirte nun das Salz bei einer viel niedrigeren Temperatur, bei etwa 200°. Ich bin jetzt beschäftigt, unter diesen Umständen die Dampfdichte zu bestimmen, und habe auch schon andere Salze auf bestimmten Temperaturen unter erniedrigtem Druck, um ihre Zersetzungsprodukte zu studiren, erhitzt, worüber ich in Kurzem zu berichten hoffe.

4. N. Franchimont: Ueber den Farbstoff des Sandel- und des Caliaturholzes.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]
(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Sicherer hat geraspeltes Sandelholz mit siedendem Alkohol ausgezogen, die eingeengte Flüssigkeit mit Wasser niedergeschlagen und wiederholt damit ausgekocht. Der Niederschlag wurde dann in kaltem Alkohol gelöst, mit alkoholischer Bleiacetatlösung niedergeschlagen und der bleihaltige Niederschlag so lange mit Alkohol ausgekocht, als dieser sich durch Zufügen von Wasser trübte. Die so gereinigte Bleiverbindung wurde in Alkohol suspendirt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die alkoholische Flüssigkeit wurde wieder mit Wasser niedergeschlagen und dieser Niederschlag mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Schliesslich wurde der Farbstoff in heissem Alkohol gelöst und soviel Wasser zugefügt, dass die Flüssigkeit noch eben klar blieb, wobei er sich dann beim Abkühlen vollkommen aschefrei ausschied. Der Schmelzpunkt dieser leider nicht krystallisirten Substanz lag bei 104—105°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, ätzenden und kohlensauren Alkalien und wird aus den beiden letzten Lösungen durch Salzsäure, nicht aber durch Kohlensäure niedergeschlagen. In Aether ist sie nur sehr schwer löslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die Elementaranalyse gab Hrn. Sicherer folgende Zahlen:

C	64.39	64.53
H	5.26	5.11,

so dass er diesem Körper die Formel $C_{17}H_{16}O_6$, welche C 64.55 H 5.18 verlangt, zuschreibt.

Das Caliaturholz wurde genau auf dieselbe Weise bearbeitet und lieferte eine grössere Ausbeute an Farbstoff, der bei der Analyse dieselben Zahlen gab: C 64.51, H 5.2.

Der so erhaltene Farbstoff wurde mit Aetzkali geschmolzen und lieferte neben geringen Mengen eines sehr flüchtigen Körpers mit dem Geruch des Rosenholzes, Essigsäure, Resorcin und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Protocatechusäure und Pyrocatechin.

Er wurde weiter mit sehr concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 150—180° erhitzt. Es war sehr starker Druck in den Röhren bemerkbar und das gebildete Gas brannte mit grüner Flamme und trübte Barytwasser nicht, Kohlensäure war also nicht anwesend. Das Gas wurde nun in eine alkoholische Kaliumsulfhydratlösung geleitet, es bildete sich sofort Chlorkalium, und der unangenehme Geruch eines Mercaptans war sehr bedeutend. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt, sie erwärmte sich stark und gab beim Abkühlen ein Mercaptid, das nach

dem Umkrystallisiren aus Alkohol zu Quecksilberbestimmungen angewandt wurde. Diese ergaben 67.67 pCt. und 67.56 pCt. Hg. Methylmercaptid verlangt 68.02 pCt., Aethylmercaptid 62.11 pCt. Hg. Das Gas war also Chlormethyl. Jetzt wurde die Menge bestimmt, welche aus einem bestimmten Gewicht Farbstoff zu erhalten war. Das Durchleiten trocknen Salzsäuregases durch den geschmolzenen Farbstoff führte zu keinen Resultaten. Hr. Sicherer erhitzte daher zwei Gramm des Farbstoffs mit concentrirter Salzsäure in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150° und fing das entwickelte Gas über Quecksilber auf, wobei 80 cc erhalten wurden. Das Rohr wurde wieder verschlossen und nochmals erhitzt, jetzt bis etwa 200°. Nach dem Oeffnen wurden noch 56 cc Gas aufgefangen. Zum dritten Male und selbst noch höher erhitzt, war in dem Rohr kein Druck mehr bemerkbar. Im Ganzen wurden also aus 2 Gramm 136 cc erhalten. Da nun 1 cc CH_3Cl bei 0° und 760 mm 0.002257 g wiegt, wurden 0.307018 g erhalten, oder wenn man die von Hrn. Sicherer gefundene Formel $C_{17}H_{16}O_6$ mit dem Molekulargewicht 316 annimmt, nahezu 48.5 g, während ein Molekül Methylchlorid 50.5 verlangen würde. Procentisch müssten, wenn $C_{17}H_{16}O_6$ eine Methylgruppe abspaltet, 15.9 pCt. Chlormethyl erhalten werden, während der Versuch 15.3 pCt., also nahezu die berechnete Menge, ergab.

Der Rückstand wurde nach dem Erhitzen mit Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und dann mit siedendem Alkohol ausgezogen. Ein grosser Theil blieb ungelöst zurück und löste sich auch in Aether nicht; er bildete eine glänzend schwarze Masse, welche in Aetzalkalien löslich war, durch Kohlensäure aber aus diesen Lösungen niedergeschlagen wurde. Durch wiederholtes Lösen und Fällen mit Säure wurde er zu reinigen versucht, was aber nicht gelang. Die Analysen lieferten verschiedene Zahlen, und wurde desshalb die weitere Untersuchung aufgegeben.

Der in Alkohol lösliche Theil, dessen Lösung eine andere Farbe zeigte als die des ursprünglichen Farbstoffs, wurde durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und nach dem Trocknen analysirt. Herr Sicherer fand:

C	51.72	51.6
H	5.4	5.39

und berechnete daraus die Formel $C_8H_{10}O_5$, welche C 51.61, H 5.37 verlangt.

Die mit dem Farbstoff erhitzte Salzsäure enthielt noch einen Körper, der sich mit Aether ausziehen liess und in farblosen Nadeln krystallisirte. Besser wurde die Säure mit Wasser verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde von Eisenchlorid nicht gefärbt, gab aber mit Bromwasser sofort einen Niederschlag von glänzenden Nädelchen, deren Schmelzpunkt zu 81° gefunden wurde. Für weitere Untersuchungen war die gewonnene Menge des Körpers zu gering.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 180° wird der Farbstoff nicht verändert. Unter den Oxydationsmitteln wurden Salpetersäure und Kaliumpermanganat gewählt. Der Farbstoff wurde mit Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt war, gekocht, bis er ganz gelöst war. Es bildete sich viel Oxalsäure und daneben ein stark gelb färbender, intensiv bitter schmeckender Körper, der mit Kali ein schwer lösliches, explosives Salz bildete, also wahrscheinlich Pikrinsäure oder vielleicht Styphninsäure war.

Zur Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde der Farbstoff in der möglichst kleinsten Menge Kali gelöst und unter Erwärmen soviel Permanganatlösung hinzugefügt, bis die Farbe der Flüssigkeit braungelb war; dann wurde mit Salzsäure angesäuert, und, weil sich ein starker Geruch nach Vanille bemerkbar machte, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung liess nach dem Abdestilliren eine ölartige Flüssigkeit zurück, in der sich nach einiger Zeit Krystalle bildeten. Nachdem etwa 100 g Farbstoff auf diese Weise verarbeitet waren, wurde die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit geschüttelt, diese nochmals mit Aether ausgezogen und dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Durch Erwärmen wurde die schweflige Säure verjagt und die Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Dieser liess nach dem Abdestilliren eine schwach gelb gefärbte, stark nach Vanille riechende Substanz zurück, deren Menge aber nicht ausreichte, um durch Umkrystallisiren den genauen Schmelzpunkt des Vanillins finden zu können. Ausserdem wurden Oxalsäure und Essigsäure als Oxydationsprodukte nachgewiesen. Reductionsmittel wie Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Aetzkali und Zinkstaub scheinen keine Einwirkung auf dem Farbstoff auszuüben. Er wurde mit Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 110° erhitzt, die Flüssigkeit nachher mit Wasser verdünnt und destillirt. Hierbei wurde wenig Jodmethyl erhalten, und das überdestillirte Wasser gab mit Bromwasser einen Niederschlag. Es hatte also dieselbe Einwirkung wie bei der Salzsäure stattgefunden. Der Rückstand wurde nun mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhitzt und die Röhren, in denen sehr starker Druck herrschte, nach kurzer Zeit geöffnet. Schliesslich wurde die Temperatur bis auf 260° gebracht. Nachdem nun der Inhalt mit Wasserdampf destillirt war, schwammen auf dem Destillate Tröpfchen einer ölartigen Flüssigkeit, welche den Geruch aromatischer Kohlenwasserstoffe zeigten. Schliesslich wurde noch ein Acetylderivat des Farbstoffs dargestellt, welches jedoch nicht analysirt wurde. Da beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Einwirkung stattfand, wurde im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Der Inhalt wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei eine schwach rosa gefärbte Substanz zurückblieb, die aber nicht krystallisirte. Die alkoholische Lösung blieb auch beim Kochen ungefärbt,

färbte sich aber sogleich, wenn eine Spur Aetzkali in die siedende Lösung gebracht wurde. Es liegt also offenbar ein Acetylderivat vor.

Obgleich nun die erhaltenen Resultate noch keinen bestimmten Schluss über die Constitution des Farbstoffs erlauben, so bestätigen sie doch die Beziehung dieses Körpers zu den aromatischen Stoffen und insbesondere zu der Protocatechusäure.

---

5. L. Gabba und O. Textor: Ueber den Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Wassers bei der Herstellung der Rohseide.

[Mittheilung aus dem istituto technico superiore di Milano.]

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemein wird angenommen, dass der Seidenfaden, wie er von dem Seidenwurm behufs seiner Verpuppung erzeugt wird, mit einem „Firniss" überzogen sei, der sich in kochendem Seifenwasser auflöst. Mit dem sogenannten „Firniss" oder „Gummi" lösen sich aber auch die „färbenden Bestandtheile" des Seidenfadens auf, denn die zum Zweck der Färbung abgekochte Rohseide ist jederzeit weiss, sei es, dass die Seide ursprünglich grün oder gelb gewesen. Hiernach wären bei der Seide zu unterscheiden:

1) die im Wasser löslichen Bestandtheile als Seidenfirniss und Farbstoffe,

2) die im Wasser unlöslichen Bestandtheile, als Seidenfaser.

Nach Paul Franceson's Arbeiten, die im Moniteur des Soies Nr. 678 veröffentlicht wurden, wäre der Verlust an löslichen Bestandtheilen für grüne Cocons gleich 28.20 pCt. des Gewichtes der eigentlichen Hülle.

Gemäss unseren Versuchen beziffert sich dieser Verlust bei wiederholtem Abkochen mit Seife nur auf 22.260 pCt., der Verlust der Rohseide beträgt 20,136 pCt.; mithin sind 2,124 pCt. der Verlust an löslichen Substanzen während der Herstellung der Rohseide durch Abwicklung von 2, 3 oder mehreren Coconsfäden in heissem Wasser.

Nun sind aber gerade die löslichen Bestandtheile jene, die der Rohseide Ansehen, Farbe und Stärke verleihen; sie sollten also der Rohseide erhalten bleiben, damit man ein bestmöglichstes Produkt erziele.

Um das Abwickeln des Cocons zu ermöglichen, muss das natürliche Gummi, welches das kunstreiche Gewebe des Insektes zusammenhält, erweicht aber nicht gelöst werden; wogegen umgekehrt wieder dieses erweichte Gummi dazu dienen muss, die einzelnen Coconsfäden zusammen zu kleben, um, erhärtend, den Rohseidenfaden als einen homogenen Faden erscheinen zu lassen und ihm Stärke (Tenacita) zu geben.

Nach Franceson sollte die Seide bei einem Verlust von 28.20 pCt., d. h. bei Verlust sämmtlicher, löslicher Bestandtheile, die ihr allein in so hohem Grade eigenen Qualitäten von Elasticität und Stärke gänzlich verlieren, wogegen von uns durch verschiedene Versuche nachgewiesen wurde, dass der Verlust an Stärke (Tenacita) genau proportional ist dem Verlust an löslichen Substanzen, während die Elasticität nur in sehr untergeordneter Weise abnimmt. Da nun die Cocons zum Zwecke der Rohseideerzeugung in heissem Wasser erweicht und zur Erleichterung der Abwicklung des Fadens in demselben schwimmend erhalten werden, so leuchtet ein, dass, sobald ein Theil der Seidensubstanz im Wasser löslich ist, dieses in seiner zufälligen Zusammensetzung nicht ohne Einfluss auf das mit Hülfe desselben erzeugte Produkt sein kann. Dieses zu constatiren hatten wir uns zur weiteren Aufgabe gemacht und zu dem Ende eine grosse Anzahl von chemischen Anlysen von Wässern solcher Spinnereien ausgeführt, die anerkannt vorzügliche Produkte liefern. Diese Analysen ergaben:

1) dass die Härte des Wassers von 4—20° schwankte,

2) dass die in diesen Wässern gelösten, mineralischen Bestandtheile ebenfalls in weiten Grenzen wie nachstehend schwanken:

a. kohlensaurer Kalk . .	von g	0.0206	bis	0.1339
b. schwefelsaurer Kalk . .	- -	0.0000	-	0.0560
c. schwefelsaure Magnesia	- -	0.0125	-	0.1000
d. Kali- und Natronsalze bestimmt als Chlorüre .	- -	0.0000	-	0.0620
e. Kohlensäure	- 1	0.0010	-	0.0125.

Ferner ergab sich aus dem Vergleich der Seiden der einzelnen Spinnereien unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung ihrer Wasser,

3) dass die in den weichen Wässern ersponnenen Seiden weniger ansehnlich, weniger schön in Farbe und weniger kräftig waren als jene, welche mit den härteren Wässern dargestellt waren.

Der Grund für letztere Thatsache (Nr. 3) liegt darin, dass der „Firniss“, d. h. die löslichen Substanzen, von den weichen Wässern leichter als von den harten aufgelöst und damit der Seide entzogen werden, während sie derselben doch gerade erhalten bleiben sollten.

Um zu beweisen, dass die Erhaltung der löslichen Substanzen wirklich von der Härte des Wassers abhängig sei, und dass mit dieser die Auflösungsfähigkeit abnehme, wurden gleiche Quantitäten von Fischleim (der chemisch analog dem Gummi der Seide ist) in gleichen Volumen von Wässern der verschiedensten Härtegrade, d. i. von 0 bis 20°, gelöst. Nach einiger Zeit konnte man leicht an der Trübung der Lösung genau die Härte des Wassers erkennen. Im destillirten Wasser war die Lösung vollständig klar geblieben; die Klarheit nahm mehr und mehr ab bis zur vollständigen Trübung, die dem Wasser

von 20^0 entsprach, in welchem die Gelatine im ungelösten Zustande, feinvertheilt, schwamm.

Entgegen dem allgemein gültigen Grundsatz, dass die weichen Wässer für industrielle Zwecke die besseren seien, sind also gerade die harten Wässer die für die Rohseidenindustrie geeigneteren, und dies erklärt sich einfach damit, dass in den meisten Industrieen das Wasser als Lösungsmittel dient, während dagegen in der Rohseidenindustrie die Lösung geradezu verhindert und nur eine Erweichung des Gummis angestrebt werden soll. Um die Einwirkung der gelösten, mineralischen Substanzen auf die Seide kennen zu lernen, wurden Spinnversuche in destillirtem Wasser, sowie in Lösungen der am häufigsten in den natürlichen Wässern vorkommenden Mineralbestandtheile veranstaltet und zwar in

1) destillirtem Wasser,
2) schwachen Lösungen von schwefelsaurem Kalk,
3) - - - kohlensaurem Natron,
4) - - - schwefelsaurer Magnesia,
5) - - - Calciumchlorid.

Die im destillirten Wasser ersponnene Seide war weich, trüb von Farbe aber sehr elastisch. Die trübe Farbe rührte von aufgelösten, organischen Bestandtheilen der Cocons her, die vermöge der Capillarität von dem Rohseidenfaden aufgesogen wurden.

Die in der Lösung von schwefelsaurem Kalk gesponnene Seide war hell, weisslich von Farbe, hart und wenig elastisch. Die in Natriumcarbonatlösung erhaltene Seide war grün von Farbe und hatte einen starken Glanz.

Wenig ansehnlich und von trüber, grünlicher Farbe war die Seide, die in der Lösung von schwefelsaurer Magnesia gesponnen war, wogegen die aus der Lösung von Calciumchlorid eine schmutzige Farbe hatte und stark haarig war.

An der Hand dieser Thatsachen wurden nun Versuche angestellt, die Produkte der Spinnereien, die über weiches Wasser (4—6^0) verfügten, durch Correction dieses Wassers auf die Höhe derjenigen zu bringen, welche mit hartem Wasser arbeiten. Wir versuchten also die Zusammensetzung der Wässer von anerkannt guten Spinnereien zu imitiren, was uns auch nach fortgesetzten Studien gelang, indem wir täglich die fehlenden Mineralbestandtheile durch solche Verbindungen ersetzten, die leicht löslich und bei gleichzeitigem Vorhandensein sich nicht zersetzen noch ausfällen.

Diese Zusätze bestehen in

1) schwefelsaurem Kalk (in ausgefälltem Zustande),
2) schwefelsaurer Magnesia (Krystalle),
3) kohlensaurem Natron (Krystalle).

In einigen lombardischen Spinnereien werden bereits seit zwei Jahren die Wässer in dieser Weise mit bestem Erfolg corrigirt. Von den Fabrikanten werden heute ihre Produkte beinahe gleichgeschätzt mit denen jener Spinnereien, die wir uns seiner Zeit zum Muster genommen hatten.

Erwähnt zu werden verdient noch, dass im Winter diese künstlichen Wässer nicht das gleich gute Resultat geben als im Sommer, während doch täglich die gleichen Quantitäten der Mineralsalze zugefügt werden. Bald erkannten wir, dass die Ursache davon in dem geringeren Auflösungsvermögen des Wassers bei abnehmender Temperatur zu suchen sei, und fanden dann auch die Bestätigung dieser Annahme durch die Untersuchung dieser Wässer auf ihre Härtegrade bei verschiedenen Temperaturen. Es war nämlich

bei	2° C. die Härte des Wassers	9°,
-	12° C. - - - -	14°,
-	18° C. - - - -	18°.

Dieses sind Zahlen, die wiederum dem Sättigungsgrade der Lösungen der verwendeten Salze bei den verschiedenen Temperaturen entsprechen, d. h. diesen proportional sind. Aus diesen Untersuchungen geht also schliesslich hervor, dass die Seiden, welche in kalk- und alkalireichen Wässern ersponnen werden, die schönsten Produkte geben, dass also der Rohseidenproducent der Verwendung der harten Wässer den Vorzug giebt. Für den Stofffabrikanten und namentlich für die Färber sind aber die mit hartem Wasser ersponnenen Seiden nicht die vortheilhaftesten, denn solche Seiden enthalten immer etwas Kalk mechanisch eingeschlossen. Durch die Aschenanalysen wurde der Kalk nachgewiesen; je härter die Wässer waren, in denen die Seiden gesponnen wurden, um so grösser waren auch die gefundenen Kalkmengen und selbst durch das Abkochen der Rohseide behufs des Färbens liessen sich diese Kalkeinschlüsse nicht vollständig entfernen. Da wo Kalkpartikelchen auf dem Seidenfaden haften, wird der Farbstoff des Färbebades weniger leicht aufgenommen und die Seide in Folge dessen streifig erscheinen, ein Umstand, der namentlich für die nicht chargirten Seiden von grösster Wichtigkeit ist. Für helle Farben wird also der Färber den Seiden den Vorzug geben, die in weichen (kalkfreien) Wässern gesponnen wurden [1]).

Istituto technico superiore in Milano, Januar 1879.

NB. Die chemischen Analysen wurden in dem Laboratorium der polytechnischen Schule zu Mailand ausgeführt.

Die Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften wurden in der Conditionirungsanstalt des Hrn. G. Serra Gropelli und Co.

[1]) Wir werden später berichten, wie man nach unseren Erfahrungen die Bedingungen der Seidenspinner mit denen der Seidenfärber gleichzeitig erfüllen kann.

zu Mailand gemacht. Die Spinnversuche wurden dagegen in den verschiedensten Spinnereien der Lombardei angestellt.

Bei Ausführung der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Analysen hat der Assistent Hr. Dr. A. Milanesi werthvolle Hülfe geleistet, und ist es uns eine angenehme Pflicht, ihm hier unsern Dank auszusprechen.

---

6. H. Schulz: Die Wirkungsweise der Mono- und Diphenylarsinsäure gegenüber dem thierischen Organismus.

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Liberalität des Hrn. Prof. Michaelis in Carlsruhe wurde ich in den Stand gesetzt, im dortigen chemischen Laboratorium die von Michaelis zuerst dargestellte Mono- und Diphenylarsinsäure [$C_6H_5AsO(OH)_2$ und $(C_6H_5)_2AsO.OH$][1]) hinsichtlich ihrer toxischen Eigenschaften zu prüfen. Es liess sich erwarten, dass die Diverbindung, gemäss ihrer Constitution, die der in den chemischen Lehrbüchern als nicht giftig angeführten Dimethylarsinsäure (Kakodylsäure) analog ist, gleichfalls nicht giftig wirken möchte. Indess gestaltete sich das Resultat anders. Ein Kaninchen von 2340 g Körpergewicht erlag einer Dosis von 0.2 g Diphenylarsinsäure innerhalb circa 18 Stunden. Die Säure war in wässriger Lösung subcutan injicirt worden. Ein zweites Thier, 540 g schwer, starb nach ebenso applicirten 0.1 g in ungefähr derselben Zeit. Bei beiden Thieren wurde im Harn Arsen nachgewiesen, die Sectionsergebnisse entsprachen in beiden Fällen denen, die nach Arsenvergiftung überhaupt erhalten werden.

Dahingegen war ein anderes Kaninchen, welches 0.2 g Monophenylarsinsäure, gleichfalls in Lösung subcutan erhalten hatte, am dritten Tage noch lebendig, erhielt dann weitere 0.3 g und war bis zum anderen Tage todt. Auch hier im Harne Arsen, Sectionsbefund: Arsenvergiftung.

Möglicher Weise erleiden beide Säuren im Organismus Veränderungen, resp. Spaltungen in der Art, dass a) die Monosäure unter Eintritt von einem Molekül Wasser in ihr Molekül in Arsensäure und Benzol zerfällt:

$$C_6H_5AsO(OH)_2 + H_2O = C_6H_6 + H_3AsO_4$$

oder sich direct zu Phenol und arseniger Saure zerlegt:

$$2C_6H_5AsO(OH)_2 = 2C_6H_5OH + As_2O_3 + H_2O;$$

b) die Disäure unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser sich zu Arsensäure und Benzol umsetzt:

$$(C_6H_5)_2AsO.OH + 2H_2O = (C_6H_6)_2 + H_3AsO_4.$$

[1]) Diese Berichte, IX, 1569.

Es scheint, dass die Monoverbindung im Organismus constanter sich verhält als die Disäure; jedenfalls sind beide giftig und stimmen hinsichtlich ihrer Wirkungsart mit anderen, toxicologisch geprüften Arsenverbindungen überein.

---

7. H. Schulz: Die Einwirkung der Kakodylsäure (Dimethylarsinsäure) auf den thierischen Organismus.

(Eingegangen am 7. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bunsen[1]) hat zuerst eigene und von Kürschner angestellte Versuche mitgetheilt, nach denen die Kakodylsäure ($[CH_3]_2 AsO.OH$) nicht giftig sein sollte, und Schmidt und Chomse[2]) haben dasselbe auf Grund späterer Untersuchungen bestätigt. Dahingegen fand Lebahn[3]), dass die Kakodylsäure auf das thierische Leben vernichtend einwirke.

Leider hat Lebahn's Arbeit das Schicksal vieler Dissertationen getheilt, sie ist unbeachtet geblieben. Ehe ich dieselbe zu Gesicht bekam, untersuchte ich die Kakodylsäure von Neuem auf ihre Wirkung hin, da mir die giftige Eigenschaft der Diphenylarsinsäure auffallend erschien gegenüber der angeblichen Nichtwirksamkeit der chemisch analog zusammengesetzten Kakodylsäure. Ich bezog ein Quantum Kakodylsäure von Trommsdorf in Erfurt. Um völlig sicher zu gehen, krystallisirte ich das, dem Augenschein nach völlig normale Präparat noch viermal aus absolutem Alkohol um. Die zuletzt erhaltenen Krystalle zeigten sich völlig rein von irgend welcher anderen freien Arsenverbindung (Penta- oder Trioxyd), zwei Elementaranalysen ergaben folgende Werthe.

I. 0.4490 g Substanz:

	Gefunden		
H_2O	0.1950	H	0.2166
CO_2	0.2852	C	0.07778.

	Berechnet	Gefunden
H	5.07 pCt.	4.82 pCt.
C	17.39 -	17.32 -

II. 0.3150 g Substanz:

	Gefunden		
H_2O	0.1434	H	0.01593
CO_2	0.2006	C	0.0547.

	Berechnet	Gefunden
H	5.07 pCt.	5.057 pCt.
C	17.39 -	17.365 -

---

[1]) Annal. f. Chem. u. Pharm. XLVI, 1.

[2]) Moleschott, Unters. z. Naturlehre VI, 122.

[3]) Ein Beitrag z. Kenntniss d. Wirkung d. Kakodylsäure. Dissert.-Inaug. Rostock 1868.

Das Präparat erschien demgemäss als reine Kakodylsäure. Zuerst erhielten zwei Kaninchen je 0.25, resp. 0.5 g mit etwas Natriumcarbonat neutralisirte Kakodylsäure in Lösung subcutan injicirt. Das erste der Thiere kam durch, das andere starb nach sechs Stunden. Die Section ergab die Symptone stattgehabter Arsenvergiftung, bei Eröffnung des Kadavers starker Kakodylgeruch. Ein drittes Thier starb nach Application von 0.4 g nach sieben Stunden. Sectionsbefund derselbe.

Da Bunsen[1]) anführt, dass Kürschner einem Kaninchen ohne Nachtheil 7 gran = 0.4 g Kakodylsäure in die Jugularvene injicirt habe, so wiederholte ich auch diesen Versuch. Nach Ablauf von sieben Stunden war das Thier todt. Sectionsergebniss wie oben.

Ebenso erwies sich die Kakodylsäure Fröschen gegenüber als tödtlich wirkendes Gift.

Die widersprechenden Angaben Bunsen's und der übrigen Forscher sind jedenfalls den Methoden der Untersuchung zuzuschreiben, die zu der Zeit, als Bunsen, auf seinem Gebiete allseitig und mit vollstem Rechte als gründlicher und gewissenhafter Beobachter angesehen, mit der Kakodylsäure experimentirte, noch sehr wenig ausgebildet waren.

Ich beschränke mich auf diese kurzen Angaben, eingehendere Mittheilungen der theils in Carlsruhe, theils im bonner pharmacologischen Institute angestellten Versuche einer späteren Veröffentlichung vorbehaltend. Herrn W. La Coste aus Carlsruhe spreche ich an dieser Stelle öffentlich meinen Dank aus für die grosse Bereitwilligkeit, mit der derselbe mich im chemischen Theile meiner Untersuchungen unterstützte.

---

8. J. v. Hörmann: Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Epichlorhydrin.

(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der letzten Nummer dieser Berichte[2]) beschreibt Hr. Alonzo L. Thomson ein Additionsprodukt von Epichlorhydrin und Cyansäure. Dies veranlasst mich, der Gesellschaft folgende Mittheilung zu machen.

Ich habe schon vor längerer Zeit gefunden und bereits an anderer Stelle[3]) mitgetheilt, dass sich das Epichlorhydrin wie mit Natriumbisulfit[4]) auch mit Blausäure verbinden lässt. Erhitzt man nämlich Epichlorhydrin mit einem Ueberschusse von absoluter Blausäure wäh-

---

[1]) A. a. O.
[2]) Diese Berichte XI, 2186.
[3]) Inauguraldissertation, München 1878.
[4]) Darmstädter, Liebig's Annal. 148. 120.

rend 120—150 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 40—70°, so vermindert sich das Volumen des Gemisches auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen.

Durch Ausschütteln des dunkel gefärbten Röhreninhalts mit Aether lässt sich eine bräunliche, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit gewinnen, welche einen eigenthümlichen Geruch besitzt.

Die Analyse einer über Schwefelsäure getrockneten Portion führte zur Formel C_4H_6ClON. Die Einwirkung der Blausäure auf das Epichlorhydrin scheint also genau nach der Gleichung:

$$C_3H_5OCl + CNH = C_3H_5ClOCNH$$

vor sich zu gehen.

Die entstandene Verbindung muss demnach als das Nitril einer Chlorhydroxybuttersäure,

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ CHOH \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ CN \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ C \begin{cases} H \\ CN \end{cases} \\ \vdots \\ CH_2 \\ \vdots \\ OH \end{array} ,$$

betrachtet werden.

Das Nitril ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; es lässt sich nicht destilliren, sondern beim Erhitzen für sich findet etwas über 200° Verkohlung unter Sublimation von Salmiak statt. Durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in die entsprechende Carbonsäure übergeführt. Letztere stellt einen in Wasser leicht löslichen, dicklichen Syrup dar, der auf keine Weise krystallisirt erhalten werden kann. Die Salze derselben sind alle in Wasser löslich und ebenfalls nicht krystallisirbar. Da sich überdies bei Einwirkung von Metalloxyden und Metallsalzen stets Chlormetall bildet, ist es bis jetzt nicht gelungen, ein Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Auch die Analysen der freien Säure gaben keine scharf stimmenden Zahlen, da sie schon beim Stehen über Schwefelsäure eine Veränderung erleidet. Sie verliert nämlich fortwährend an Gewicht und verwandelt sich in eine in Wasser und Aether unlösliche, gummiartige Masse, welche nur durch längeres Kochen mit Wasser in Lösung gebracht werden kann. Nach den analytischen Resultaten hat Anhydridbildung stattgefunden.

Mit der weiteren Untersuchung der Zersetzungsprodukte des Nitrils bin ich soeben beschäftigt.

München, Erlenmeyer's Laboratorium.

9. G. v. Bechi: Ueber Succinylverbindungen der Toluidine.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird 1 Mol. Bernsteinsäure mit 1 Mol. Orthotoluidin in einer Retorte auf freiem Feuer erwärmt, so scheidet sich zunächst Wasser aus. Das Thermometer steigt allmählig bis auf 320°, worauf man die Vorlage wechselt. Es destillirt hernach eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer teigigen Masse erstarrt. Dieses Rohprodukt, der Rectification unterworfen, zeigt bald einen constanten Siedepunkt von 343°, und es geht dann eine gelbliche Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer dem Rohprodukt sehr ähnlichen Masse erstarrt.

Die Substanz muss jetzt von einem fremden Körper befreit werden (wahrscheinlich aus der unreinen Bernsteinsäure herrührend), welcher die Krystallisation zu hindern scheint. Zu dem Zweck wird sie mit Aether behandelt, in welchem die Unreinigkeiten sich sehr leicht auflösen unter Bildung einer gelbbraunen, schön grün fluorescirenden Flüssigkeit, und mit demselben Lösungsmittel gewaschen, bis letzteres farblos abläuft.

Das erhaltene Produkt wird endlich aus ziemlich viel Aether umkrystallisirt.

0.106 g Substanz gaben 0.2728 g CO_2 und 0.0571 g H_2O.

Daraus ergiebt sich: C = 70.18 pCt., H = 5.99 pCt.

Wie aus der Bildungsweise vorauszusehen war, liegt hier das Toluylsuccinimid, $C_{11}H_{11}O_2N$, vor.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$	Gefunden
C	69.84	70.18
H	5.82	5.99.

Die Bildung des Körpers erfolgt offenbar nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop CH_3}\right. + C_2H_4\left\langle{COOH \atop COOH}\right. = 2H_2O + C_2H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N - C_6H_4 - CH_3.$$

Das Toluylsuccinimid bildet glänzende Nadeln, welche bei 75° schmelzen und bei 345° (uncor.) unzersetzt destilliren; es ist bemerkenswerth, dass der Siedepunkt des Toluylsuccinimids etwa um 60° tiefer liegt, als der der entsprechenden Anilinverbindung, welche nach Menschutkin[1]) gegen 400° sieden soll.

[1]) Liebig's Annalen 162, 165.

Nähere Untersuchungen über Eigenschaften und Derivate dieses Körpers behalte ich mir vor und gedenke sie auch auf die Parareihe auszudehnen.

Genf, December 1878.

10. B. Aronheim: Ueber das „essigsaure Chlor" und das „essigsaure Jod" Schützenbergers.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 10. Januar; verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Die Verbindungen, welche man mit dem Namen „essigsaures Chlor" und „essigsaures Jod" zu bezeichnen pflegt, wurden bekanntlich von Schützenberger[1]) zuerst beschrieben.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von essigsaurem Chlor auf Acetylphenol einen Uebergang von den einatomigen zu den mehratomigen Phenolen zu finden [etwa gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . O(C_2H_3O) + C_2H_3O_2Cl = HCl + C_6H_4(C_2H_3O_2)_2],$$

unternahm ich die Darstellung dieser Verbindung Schützenbergers. Für die Beschaffung derselben existiren zwei Vorschriften. Entweder bringt man flüssiges Unterchlorigsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid unter starker Abkühlung in berechneter Menge zusammen, oder man leitet gasförmiges Cl_2O durch kalt gehaltenes Essigsäureanhydrid.

Schützenberger giebt seinem zweiten Verfahren den Vorzug und scheint dasselbe zur Darstellung seines Materials hauptsächlich angewandt zu haben. „Man leitet demgemäss gasförmiges Cl_2O in Essigsäureanhydrid, welches von kaltem Wasser umgeben ist, solange bis die Flüssigkeit eine prononcirt braune Farbe angenommen hat. Das Gas wird lebhaft absorbirt und vereinigt sich direct; der Ueberschuss kann durch Erwärmen auf 30° entfernt werden. Das Produkt bildet ein schwach gelbgefärbtes Liquidum, von stark reizendem Geruche, der an beide Componenten erinnert. Bei 100° explodirt es mit Heftigkeit, bisweilen mit Feuererscheinung" etc.; „in Wasser löst es sich unter Bildung von Essigsäure und unterchloriger Säure". Nun folgt die Beschreibung der Einwirkung von 19 verschiedenen Metallen und einigen Metalloiden auf das essigsaure Chlor. Alle diese Reactionen sind Reactionen des Unterchlorigsäureanhydrids. Sodann folgt als Analyse eine einzige Chlorbestimmung, welche 38.77 pCt. Cl statt der berechneten Menge von 37.566 pCt. Cl lieferte. Ueber die

[1]) Siehe die ausführliche Zusammenstellung: *Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris pour le doctorat des sciences physiques; Essai sur les substitutions des éléments électronegatifs aux métaux dans les sels et sur les combinaisons des acides anhydres entre eux, Strafsbourg 1863;* auch Compt. rend. LII, p. 135 und ibid. LIV, 1026.

Reinigung der zur Analyse verwandten Substanz liegen keine weiteren Angaben vor. Demgemäss ist anzunehmen, dass die Substanz aus Essigsäureanhydrid mit gasförmigem Unterchlorigsäureanhydrid dargestellt war, und dass der Ueberschuss dieses Gases durch Erwärmen auf 30° in oben erwähnter Weise verdrängt war.

Ich bediente mich zur Darstellung von essigsaurem Chlor des gleichen Verfahrens.

Zu meinen Versuchen bereitete ich das Unterchlorigsäuregas zunächst genau nach den Angaben von Pelouze[1]) aus gefälltem und kurze Zeit auf 300° erhitztem Quecksilberoxyd. Später zog ich es vor, das Quecksilberoxyd nur auf 200° zu erhitzen und richtete besondere Aufmerksamkeit auf den langsamen Gang des Chlorstromes und gute Kühlung des Quecksilberoxydes während der Reaction. Um ganz sicher zu sein, dass nicht etwa beigemengtes Chlorgas störend auf die Reaction des Unterchlorigsäureanhydrids eingewirkt habe, wurden schliesslich alle diejenigen Versuche, welche im Laufe der Untersuchung ursprünglich mit unverdichtetem Gase angestellt waren, noch einmal mit Unterchlorigsäuregas wiederholt, das aus dem flüssigen Anhydrid bereitet war. Zu dem Zwecke leitet man einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durch das flüssige Unterchlorigsäureanhydrid; der indifferente Gasstrom verflüchtigt die Flüssigkeit sehr leicht auch aus der Kältemischung[2]). Durch die Beimengung von Kohlensäure konnten die Versuchsresultate nicht beeinträchtigt werden, da auch Schützenberger sich eines Gemisches von Kohlensäure und Unterchlorigsäuregas bedient hatte. (Derselbe vermischte zur Darstellung von Unterchlorigsäureanhydrid das Chlor mit dem gleichen Volumen Kohlensäure.)

Lässt man nun das Unterchlorigsäuregas der einen oder anderen Darstellung in abgekühltes Essigsäureanhydrid eintreten, so beobachtet man die von Schützenberger beschriebenen Farbenerscheinungen und erhält ein Produkt, das alle die Eigenschaften besitzt, welche Schützenberger beobachtete; ein tiefbraun gefärbtes Oel, welches die Reactionen eines Gemisches von Unterchlorigsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid liefert. Es gelingt jedoch weder durch Erwärmen auf 30° noch durch Durchsaugen eines trockenen Luftstromes in der Kälte daraus eine chemische Verbindung zu isoliren. Es wurden von

---

[1]) Ann. chim. phys. 8 (7), 176.

[2]) Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht unterlassen, auf einen Irrthum hinzuweisen, der in Betreff der Eigenschaften des flüssigen Unterchlorigsäureanhydrids in einem grossen Theile unserer Lehr- und Handbücher anzutreffen ist. Während Pelouze loco cit. bei seiner klaren und präcisen Beschreibung des Anhydrids den Siedepunkt desselben zu + 19° bis + 20° bestimmt, findet sich in vielen neueren Hand- und Lehrbüchern die Angabe — 17° oder — 19°.

Zu den sonstigen Eigenschaften des Unterchlorigsäureanhydrids könnte ich noch hinzufügen, dass ich beim vorsichtigen Umgiessen der Flüssigkeit keine Explosionen erhielt (wie Balard), wohl aber beim Versuche dieselbe in Röhren einzuschmelzen.

demselben Rohprodukte gleichzeitig zwei Versuchsreihen angestellt; ein Theil der heftig nach Unterchlorigsäureanhydrid riechenden, tiefbraunen Flüssigkeit wurde constant auf 30° erwärmt, ein zweiter Theil wurde in langsamem Tempo von einem trockenen Luftstrom durchströmt, während das Gefäss in einer Kältemischung auf — 18° abgekühlt war. Aus beiden Portionen wurden in bestimmten Zeitintervallen Proben zur Analyse gezogen.

A. Durch Erwärmen auf 30°.

1) Nach 10 Minuten; 0.4024 g Substanz lieferten 0.3334 g AgCl = 25.15 pCt. Cl_2O.	Substanz kastanienbraun bis hellbraun
2) Nach 30 Minuten; 0.1724 g Substanz lieferten 0.0639 g AgCl = 11.24 pCt. Cl_2O.	
3) Nach 75 Minuten; 0.1752 g Substanz lieferten 0.0588 g AgCl = 10.10 pCt. Cl_2O.	

B. In der Kälte durch trockene Luft.

1) Nach 30 Minuten; 0.1860 g Substanz gaben 0.0280 g AgCl = 4.56 pCt. Cl_2O.	Substanz hellgelb, fast farblos.
2) Nach 60 Minuten; 0.3067 g Substanz gaben 0.0236 g AgCl = 2.33 pCt. Cl_2O.	

(Die Analysen waren nach der Methode Schützenbergers ausgeführt: Auflösen in verdünnter schwefliger Säure, die mit Silbernitrat versetzt war, im geschlossenen Kolben; ausserdem waren noch zur Controle Titrationsbesimmungen mit unterschwefligsaurem Natron und Jodkaliumlösung ausgeführt. Die Resultate stimmten völlig befriedigend).

Schon aus diesen Zahlen erhellt, dass eine Verbindung von Essigsäureanhydrid mit Unterchlorigsäureanhydrid, wenn sie überhaupt auf diesem Wege entsteht, sehr lockerer Natur sein muss. Denn während die Formel CH_3CO_2Cl einen Gehalt von 46.03 pCt. Unterchlorigsäureanhydrid verlangt, waren davon bei 10 Minuten langem Erwärmen auf 30° nur noch 25.15 pCt., nach 30 Minuten langem Erwärmen nur noch 11.24 pCt. enthalten. Noch schneller geschah diese Abgabe des Unterchlorigsäureanhydrids in der Kälte beim Durchleiten von Luft, denn hierbei war nach 30 Minuten der Gehalt an Unterchlorigsäureanhydrid bis auf 4.56 pCt herabgesunken.

Obgleich nach diesen Erfahrungen wenig Aussicht vorhanden war, auf anderem Wege günstigere Erfolge zu erzielen, wurde doch der Versuch gemacht, nach dem anderen Verfahren Schützenbergers die Darstellung des essigsauren Chlors zu verwirklichen. Demgemäss wurden beide Anhydride in flüssigem Zustande bei — 10° C. zusammengegossen, und zwar wandte ich einen starken Ueberschuss von Unterchlorigsäureanhydrid an. Der Apparat, in welchem die Vereinigung vor sich gehen sollte, war so eingerichtet, dass er für schnelle

Wägungen geeignet war und gleichzeitig in bequemer Weise das Durchleiten von trockener Luft gestattete. Die Ausführung dieses Versuches war sehr einfacher Art. Die zusammengewogenen Flüssigkeiten wurden zunächst eine Zeit lang bei -10^0 sich selbst überlassen, und begann alsdann die Einwirkung eines trockenen Luftstromes bei der gleichen Temperatur. Von Zeit zu Zeit wurde der Gewichtsverlust durch Wägung bestimmt.

Angewandt:

Apparat + $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O$	= 20.7230 g
- -	= 16.3201 g
- leer	= 15.0515 g
- $(C_2H_3O)_2O$	= 1.2686 g
- Cl_2O	= 4.4029 g.

Bei -10^0, nach 5 Minuten langem Durchleiten von trockener Luft, wurde die anfangs tiefbraune Flüssigkeit hellbraun, die Wägung ergab App. + $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O$ = 16.9545 g, mithin waren noch 0.6345 g Cl_2O zurückgehalten.

Der Luftstrom wurde weitere 7 Minuten hindurchgeleitet:

App. + $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O$ = 16.4803 g
Cl_2O = 0.1602 g.

Nach 10 weiteren Minuten ging die Madeirafarbe allmälig in Hellgelb über:

App. + $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O$ = 16.4138 g
Cl_2O = 0.0937 g.

Diese Versuche stehen somit mit den oben beschriebenen völlig in Einklang. Aus einem Gemisch von 100 Theilen Essigsäureanhydrid mit mehr als 400 Theilen Unterchlorigsäureanhydrid wird bei -10^0 durch trockene Luft schon nach 12 Minuten dauernder Einwirkung ein Gemisch hinterlassen, das nur noch 11.2 pCt. Unterchlorigsäureanhydrid enthält; ja nach 22 Minuten langer Dauer ist dieser Gehalt auf 6.8 pCt. heruntergesunken, während dem essigsauren Chlor ein Gehalt von 46.03 pCt. Unterchlorigsäureanhydrid entspricht.

Diese Versuche liessen es demnach unentschieden, ob das erhaltene Produkt eine chemische Verbindung war, die sich schon beim Durchleiten von trockener Luft in der Kälte dissociirte (ein Fall, der unter den gleichen Umständen nach Hübner und Guerout[1]) beim Schwefeltetrachlorid beobachtet wird), oder ob hier nur eine mechanische Auflösung vorlag. Zur Entscheidung dieser Frage konnte die Untersuchung des essigsauren Jods von Nutzen sein. War das Einwirkungsprodukt von Unterchlorigsäureanhydrid auf Essigsäureanhydrid in der That nur ein Gemisch, so liess sich voraussehen, dass bei der Einwirkung desselben auf Jod dieselben Produkte entstehen würden, wie

[1]) Zeitschrift für Chemie 1870, p. 455.

bei der Reaction von Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod, das in irgend einem anderen, indifferenten Lösungsmittel vertheilt ist. War das essigsaure Chlor dagegen eine chemische Verbindung, so konnte eine Betheiligung des Essigsäurerestes an der Reaction erwartet werden. So spitzte sich denn die Frage darauf zu, ob die von Schützenberger bei diesem Processe erhaltene Verbindung $J(C_2H_3O_2)_3$ einer glatten Einwirkung von Jod auf essigaures Chlor ihre Entstehung verdankte. War dies der Fall, so lag kein Grund vor, an der Existenz des essigsauren Chlors zu zweifeln. Demgemäss verfuhr ich nach der von Schützenberger für die Darstellung der Jodverbindung aus der Chlorverbindung gegebenen Vorschrift. Es gelang mir jedoch weder nach diesem, noch nach dem zweiten Verfahren Schützenbergers (Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf Jod, das in Acetanhydrid suspendirt ist), bei wiederholten Versuchen etwas Anderes aufzufinden, als Jodsäureanhydrid und Jodtrichlorid. Dieselben Produkte erhielt ich auch, wenn Unterchlorigsäureanhydrid auf Jod in indifferenten Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, einwirkte. Wenngleich durch diese Versuche nicht ausgeschlossen bleibt, dass unter anderen Bedingungen das essigsaure Jod Schützenbergers entstehen mag, so fehlt doch jedenfalls solange jeder Anhaltspunkt für die Annahme einer chemischen Verbindung von der Formel des essigsuren Chlors, bis die Ueberführung desselben in die Jodverbindung durch glatte Reactionen bewerkstelligt werden kann. Es ist demnach zu wünschen, dass die Bedingungen näher präcisirt werden, unter denen Schützenberger die Darstellung der krystallisirten Jodverbindung gelang.

München, den 8. Januar 1879.

---

11. B. Aronheim: Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcinäther.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht einen Uebergang von den Dioxybenzolen zu Trioxybenzolen zu finden, versuchte ich den Diäthyläther des Resorcins in ein Nitrososubstitutionsprodukt zu verwandeln, um aus letzterem durch die Amidoverbindung mittelst der Griess'schen Reaction ein Oxyderivat des Aethers zu erhalten. Meine Bemühungen führten aber nicht zu diesem Ziele, weil auffallender Weise der Eintritt der Nitrosogruppe mit der Abspaltung eines Aethyls verbunden ist.

A. Fitz[1]) hat zuerst salpetrige Säure auf Resorcin einwirken lassen und dabei Dinitrosoresorcin erhalten; Stenhouse[2]) bekam

---

[1]) Diese Berichte VIII, 631.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, p. 353.

bei Wiederholung dieser Versuche bessere Resultate bei Anwendung von Nitrosulfonsäure. Derselben bediente ich mich gleichfalls bei den folgenden, zur Nitrosirung des Resorcindiäthyläthers angestellten Versuchen. 5 g Resorcindiäthyläther, nach den Angaben von Barth und Senhofer[1]) dargestellt, wurden in 20 g Eisessig gelöst und 500 ccm Wasser zugefügt. Lässt man nun unter gutem Umschütteln die berechnete Menge der Salpetrigsäurelösung (welche in 100 Theilen 11 Theile N_2O_3 und 89 Theile Schwefelsäure enthält) allmälig durch einen Eingusstrichter unter das Niveau der Flüssigkeit zutropfen, so vollzieht sich die Umwandlung in das Nitrosoderivat mit Leichtigkeit. Der Luftzutritt ist indessen nach Möglichkeit abzuhalten; nach beendigtem Zutropfen der Lösung wird die Reaction durch wiederholtes, kräftiges Schütteln des locker verstopften Kolbens unterstützt. Der Process ist nach etwa zwei- bis dreistündiger Einwirkung beendet.

Schon bei dem Zufügen der Stenhouse'schen Lösung tritt in der anfangs farblosen Flüssigkeit eine dunkel weinrothe Färbung ein (die jedoch bei ungehindertem Luftzutritt unter Verminderung der Ausbeute leicht in ein schmutziges Braungrün übergeht), allmälig scheidet sich sodann ein dunkel gefärbtes Oel aus, und gleichzeitig bildet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Nach zweistündigem Stehen ist die Farbe der Flüssigkeit in Gelbroth bis Hellgelb umgeschlagen und die Abscheidung des Reactionsproduktes beendet. Man befreit nun den Niederschlag von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration und Absaugen, entfernt durch Abpressen den grössesten Theil des anhaftenden Oeles und kann den Pressrückstand durch Abwaschen mit Alkohol und Aether reinigen. Zweckmässiger aber behandelt man denselben mit verdünnter Natronlauge, filtrirt die kaffeebraune Lösung von ungelöstem Oele ab (durch ein angefeuchtetes Filter) und fällt den Nitrosokörper aus dem Filtrate durch Ansäuern aus. Derselbe scheidet sich dabei in hellgelben Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung eines Mononitrosoresorcinmonoäthyläthers besitzen.

0.2840 g Substanz ergaben 22.2 ccm Stickstoff bei 20° C. und bei 714 mm Barometerstand; entsprechend 0.02381 g Stickstoff = 8.38 pCt. Stickstoff.

0.1485 g Substanz ergaben 0.0731 g Wasser und 0.3108 g Kohlensäure = 5.45 pCt. Wasserstoff und = 57.08 pCt. Kohlenstoff.

	Berechnet für		
	$C_6H_3(OC_2H_5)OHNO$	$C_6H_3(OH)_2NO$	Gefunden
C	57.48	51.80	57.08
H	5.39	3.59	5.45
N	8.38	10.07	8.38.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, p. 109 und diese Berichte XI, 1569 Anmerk.

Die Analysen ergaben somit die der Formel $C_6 H_3 (OC_2 H_5) OHNO$ entsprechende Zusammensetzung, und das Nitrosoderivat ist demgemäss als saurer Aethyläther des Mononitrosoresorcins zu bezeichnen. Dieser Körper ist ungemein beständig, löst sich ausser in Alkalilaugen in keinem der üblichen Lösungsmittel und zeigt die typischen Reactionen der Nitrosophenole. Beim Erhitzen zersetzt er sich, ohne vorher zu schmelzen, erst über 150° C. Mit Eisessig und Anilin liefert er einen beim Verdünnen mit brauner Farbe fällbaren Azokörper. Mit Reductionsmitteln giebt er Veranlassung zur Entstehung einer leicht löslichen Base, deren Lösungen sich an der Luft intensiv blau färben. Diese Base ist indess so leicht zersetzlich, dass sich die Isolirung derselben nicht bewerkstelligen lässt. Durch concentrirte Salpetersäure wird der Nitrosoresorcinäther in ein Dinitroderivat verwandelt. Zunächst löst sich der Nitrosokörper in der concentrirten Säure auf, bald jedoch scheidet sich ein Theil des Reactionsproduktes in langen, dünnen Nadeln aus. Zur vollständigen Abscheidung versetzt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus viel heissem Wasser um. Man erhält so lange, blendend weisse Nadeln des Nitroproduktes; dieselben schmelzen bei 75° C., sind schwer in kaltem, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heissem Wasser löslich und besitzen die der Formel $C_6 H_2 (OH)(NO_2)_2 OC_2 H_5$ entsprechende Zusammensetzung; 0.3015 g Substanz lieferten 36.55 ccm Stickstoff bei 20° C und bei 721 mm Barometerstand, entsprechend 12.93 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_6 H_2 (OH) (NO_2)_2 OC_2 H_5$ verlangt 12.28 pCt. Stickstoff.

Durch alle diese Reactionen ist das Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf den neutralen Resorcinäther als wahres Nitrosophenol charakterisirt, wobei bemerkenswerth ist, dass in diesem Falle nur eine Nitrosogruppe in das Resorcin eintritt, während Fitz bei der Einwirkung von salpetriger Säure stets ein Dinitrosoderivat erhielt. Die Ueberführung desselben in ein Trioxybenzol durch Diazotirung der Amidoverbindung war nicht möglich, weil nach Abspaltung der Aethoxylgruppe schon bei der Reduction der Nitrosogruppe alle jene Schwierigkeiten zu überwinden waren, welche sich der Reduction der mehratomigen Phenole hindernd entgegenzusetzen pflegen. Der Versuch, diese Schwierigkeiten durch nachträgliche Aetherificirung des sauren Aethers zu umgehen, stiess gleichfalls auf unüberwindliche Hindernisse. Wie ter Meer [1]) beim Nitrosophenol machte ich die Beobachtung, dass das Kalium- und Silbersalz des Nitrosoresorcinmonäthyläthers auf Brom- und Jodäthyl ohne Alkoholzusatz nicht einwirken, dass aber durch den Alkohol complicirte Reactionen eingeleitet werden.

München, 14. Januar 1879.

---

[1]) Dissertat. Strassburg 1875, S. 35.

12. Hugo Schiff: Ueber Digallussäure.

(Eingegangen am 10. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Band XI, S. 2033 dieser Berichte habe ich erwähnt, dass P. Freda bei dem Versuch, die aus Gallussäure mittelst Arsensäure dargestellte Digallussäure durch Schwefelwasserstoff vollständig von Arsen zu befreien, nur wieder Gallussäure erhalten haben wollte. In einem mittelst Salzsäure ausgefällten Produkt wurde indessen

45.7—45.8 pCt. C auf 8.1—8.6 pCt. As

gefunden. Zieht man den Arsengehalt als Arsensäure ab, so bleibt eine organische Substanz mit 52.2 bis 52.7 pCt. C, welcher Kohlenstoffgehalt der Digallussäure entspricht. Freda hatte also letztere unzweifelhaft in Händen, aber er ist dennoch zu der Annahme geneigt, die Digallussäure sei nichts anderes, als durch einen Arsengehalt in ihren Eigenschaften veränderte Gallussäure.

In der letzten Zeit habe ich eine grössere Anzahl von Umwandlungen von Gallussäure mittelst Arsensäure ausgeführt und bin in allen Fällen zu dem Resultat gelangt, dass die Arsensäure in Schwefelarsen umgewandelt werden kann, ohne dass das Filtrat die Eigenschaften der Digallussäure verliert. Gallussäure löst sich in Lösungen von Digallusäure zu sehr resistenten, übersättigten Lösungen auf, welche nach einigen Tagen anfangen Krystalle abzuscheiden. Dieser Umstand hatte mich früher veranlasst, die durch Arsensäure zu bewirkende Umwandlung der Gallussäure für viel vollständiger zu halten, als sie es in der That ist. Die während der Verarbeitung des Rohprodukts sich ausscheidende, und die in die Waschwasser übergegangene Gallussäure hielt ich damals für während der Operationen der Reinigung selbst zurückgebildete. Wenn nun, wie es bei Freda's Versuchen geschehen ist, die Verarbeitung bis zu Ende geführt wird, ohne dass man die nicht umgewandelte Gallussäure auskrystallisiren lässt, so erhält man eine reichliche Krystallisation dieser letzteren, welche einen Theil der Digallussäure einschliesst. Bei weiterer Reinigung ist man dann leicht der Gefahr ausgesetzt, einen Theil der gebildeten Digallussäure zu vernachlässigen.

Mir ist es übrigens in keinem Falle gelungen, das Rohprodukt durch Schwefelwasserstoff allein vollständig von Arsen zu befreien, denn einerseits löst sich bekanntlich das Schwefelarsen in mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser, und andererseits löst es sich auch in ziemlicher Menge in wässeriger Digallussäure. Uebrigens habe ich aus einer von Freda selbst bereiteten Substanz, welche nach seiner eigenen Angabe nur Spuren von Arsen enthält (und diese meist als Sulfür), nicht unbedeutende Mengen von Digallussäure darstellen können. Diese Thatsache spricht bereits gegen die Annahme, dass die Di-

gallussäure als Verbindung von Gallussäure mit 15 pCt. Arsensäure zu betrachten sei. Ferner spricht dagegen die Thatsache, dass geringe Mengen von Arsensäure allmälig grössere Mengen von Gallussäure umwandeln können, wie ich dies letzthin noch durch neuere Versuche darthun konnte, welche mit weingeistigen Lösungen von Arsensäure von bekanntem Gehalt angestellt wurden. Mittelst 1 g Arsensäure wurden z. B. nach etwa dreissigstündigem Kochen allmälig 30 g Gallussäure umgewandelt. Ein Theil derselben verwandelt sich hierbei in andere Nebenprodukte, und wenn man diese letzteren vermindern und die Reaction in viel weniger Zeit zu Ende führen will, dann ist es vortheilhaft, nach meiner früheren Angabe etwa 10 pCt. Arsensäure anzuwenden. Auch heute fasse ich die Umwandlung der Gallussäure durch Arsensäure als einen der Aetherification vergleichbaren Vorgang auf, und es mag sich hierbei ein arsenhaltiges Zwischenglied bilden. Nun ist dessen Existenz bis heute noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, aber jedenfalls sind die Eigenschaften der Digallussäure von der gleichzeitigen Gegenwart einer solchen Verbindung gänzlich unabhängig.

Zu einer Zeit als weder die Zusammensetzung des Chinins noch diejenige der Gerbsäure mit Sicherheit festgestellt waren, nämlich 1834, hat Ossian Henry (J. de pharm. XXI, 219) einige mehr empirische Angaben über Zusammensetzung des gerbsauren Chinins gegeben, welche, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht, in den heutigen Formeln beider Körper und zwar in dem Molekularverhältniss

$$2\,C_{20}H_{24}N_2O_2\,,\ 5\,C_{14}H_{10}O_9$$

einen fast genauen Ausdruck finden.

	Gefunden	Berechnet
1 Th. Chinin ergiebt Tannat	3.47 pCt.	3.48 pCt.
darin Kohlenstoff	58.4 -	58.46 -
- Stickstoff	2.2 -	2.48 - .

Die mittelst Arsensäure dargestellte Digallussäure verhält sich auch gegen Alkaloide vollkommen wie die natürliche Gerbsäure und die betreffenden Verbindungen besitzen genau dieselben Eigenschaften. Wenn nun in diesem Falle das Kunstprodukt in Begleitung von 15 pCt. Arsensäure in Wirksamkeit träte, so müsste nach obiger Formel aus so dargestelltem Chinintannat nicht weniger als ¼ seines Gewichts (aus 1 g, 242 mg) an krystallisirtem $As(NH_4)MgO_4 + 6H_2O$ erhalten werden. Durch mehrmaliges Ausfällen mittelst conc. Kochsalzlösung oberflächlich gereinigte Digallussäure wurde als Chinintannat ausgefällt und dieses zuerst durch Decantation und dann auf dem Filter tagelang bis zum Verschwinden der Arsenreaction gewaschen. Ein Theil der Verbindung wurde durch Kochen mit rauchender Salpetersäure zerstört, und die mit Ammoniak und Magnesium-

sulfat versetzte Lösung ergab erst nach einigen Stunden einen geringen Niederschlag, welcher zudem noch nicht einmal ganz aus Ammoniummagnesiumarseniat bestand. Durch Lösen des Chinintannats in Weingeist und Ausfällen mittelst Wasser konnte übrigens die Arsenmenge noch weiter vermindert werden, und auch durch Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff erlitt das Chinintannat keine Veränderung. — Fällte man aber, als Gegenversuch, das Chinintannat aus einer mit Arsensäure versetzten Lösung von Tannin, so konnte man auch hier nach 14tägigem Waschen noch Arsen in der Verbindung auffinden. Aber man wird wohl nicht geneigt sein, anzunehmen, dass die geringe Menge anhängender Arsensäure als für die charakteristischen Reactionen der Gerbsäure wesentlich zu betrachten sei.

Es wird sich wohl auch Niemand wundern, dass die gelatinösen Gerbsäurefällungen Arsensäure mit sich niederreissen und sie hartnäckig zurückhalten. Die Arsensäure verhält sich in dieser Beziehung wie die Phosphorsäure. Wenn man aber die durch conc. Kochsalzlösung gefällte Digallussäure mehrmals von Neuem löst und ausfällt, so kann der Arsengehalt allmälig bedeutend vermindert werden; der letzte Rest kann dann in Schwefelarsen umgewandelt werden, ohne dass hierdurch die charakteristischen Eigenschaften der Digallussäure irgendwie beeinträchtigt würden. Ein ähnliches Resultat kann auch mit Essigäther nach J. Löwe erreicht werden. Hätte Freda diesen Versuch mit seiner durch Salzsäure ausgefällten Substanz vorgenommen, so hätte er sich überzeugen können, dass die Eigenschaften der Digallussäure von der gleichzeitigen Gegenwart von freier oder gebundener Arsensäure völlig unabhängig sind, und dass jene Eigenschaften der Digallussäure als solcher, und nicht etwa einem Arsenderivat der Gallussäure, zukommen.

In welcher Weise ist nun in Freda's Versuchen die in seinen Präparaten wirklich vorhanden gewesene Digallussäure wieder zerstört worden? In einigen Versuchsreihen hat Freda sehr überschüssige Mengen von Arsensäure angewandt. Nun wirkt Arsensäure auch bei Kochhitze nicht zersetzend auf Digallussäure. Wird aber die Umwandlung in wässeriger Lösung vorgenommen, so wird bei Anwendung überschüssiger Arsensäure dennoch verhältnissmässig viel weniger Gallussäure umgewandelt. Ferner habe ich beobachtet, dass bei Abscheidung von grösseren Mengen von Arsensäure auch mehr Gallussäure zurückgebildet wird. Fügt man einer Lösung von Digallussäure, welche bereits von Arsensäure befreit ist, aufs Neue Arsensäure zu und fällt sie durch Schwefelwasserstoff aus, so enthält der Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefel beständig auch Gallussäure beigemengt, auch wenn man diese Operation drei oder vier Male wiederholt. In ähnlicher Weise verhält sich natürliche Gerbsäure, aber es schien mir, als ob sie hierbei viel resistenter sei als die künst-

liche. — Wird nun dem Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefel durch warmes Wasser die krystallisirte Substanz entzogen, so krystallisiren aus der braungelben Lösung fast immer zwei, der Form nach verschiedene Verbindungen; grössere, gefärbte, anscheinend trikline Krystalle von sehr ausgesprochener Spaltbarkeit und farblose, sehr kleine, rosettenförmig gruppirte Schuppen. Die abnorme Form der grösseren, gefärbten Krystalle wurde bei Zersetzung natürlicher Gerbsäure auch schon von J. Loewe beobachtet. Nach Form und Spaltbarkeit scheinen sie dieselben zu sein, welche Brooke vor vielen Jahren gemessen und beschrieben hat, und welche Rammelsberg (krystallogr. Chemie p. 346) gerade wegen ihrer abnormen Form, für Pyrogallol zu halten geneigt ist. Die Krystalle zeigen indessen in jeder Beziehung das chemische Verhalten der Gallussäure. Auch die in geringerer Menge sich abscheidenden, farblosen Schuppen sind jedenfalls eine Polyoxybenzoësäure, aber ich habe noch nicht die Ueberzeugung, dass sie mit Gallussäure identisch sind.

Die Natur der grösseren, gefärbten Krystalle war mir im Anfang auch nicht ganz klar. Ich fand nämlich den Schmelzpunkt 235—240°, während nach Angabe der Lehrbücher Gallussäure bei 210° (oder auch niedriger) schmilzt. Auch Freda hat für sein für Gallussäure gehaltenes Rückbildungsprodukt, nach Reinigung und Fraktionirung, den Schmelzpunkt in allen Fractionen constant und identisch bei 210° gefunden. — Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war kam mir eine Notiz von C. Etti (diese Berichte XI, 1879) zu Gesicht, wonach Gallussäure einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt: er fand nämlich in einem Falle 222° und in mehreren anderen 232—240°. Darauf hin habe ich unter Beihülfe von S. Pagliani verschiedene Präparate von reiner Gallussäure, drei Präparate von bei Reinigung der Digallussäure wiedergewonnener Säure und zwei Präparate von aus dem Schwefelarsenniederschlag ausgezogener Säure auf ihren Schmelzpunkt untersucht, und auch wir fanden ziemlich verschiedene Werthe, welche sich zwischen 230° und 240° bewegten und meist mehr gegen 240° hinneigten; aber in zwei Bestimmungen hat sich uns auch 226° und 227° als Minimum ergeben. Ich übergebe eine Reihe von Beobachtungen, welche bei diesen Bestimmungen gemacht wurden, da Etti sich die weitere Klarstellung dieses Gegenstandes vorbehalten hat. Soviel scheint aber sicher zu sein, dass der Schmelzpunkt der Gallussäure 25—30° höher liegt, als man gewöhnlich angegeben findet.

Der in den Lehrbüchern angeführte Schmelzpunkt, 210°, scheint ursprünglich auf der Angabe von Pelouze (1833) zu beruhen, dass in einer Retorte im Oelbade erhitzte Gallussäure unter theilweiser Schmelzung anfange in Pyrogallol überzugehen, einige Momente nachdem das Thermometer 210—215° zeige. Kurz darauf hat Pelouze, in einem Briefe an Liebig, diese Angabe auf 220° corri-

girt. Robiguet (1837) macht dann auf die Unsicherheit der Pelouze-schen Temperaturangaben aufmerksam. Robiguet erhitzt ebenfalls den Inhalt einer Retorte, welche er in einiger Entfernung mit Kohlen umgiebt, und erhält so 225—230° für den Anfang der Schmelzung und Zersetzung, aber er bemerkt, dass die Zersetzung (und also auch die Schmelzung) zwischen 240 und 250° vollständig sei. Versetzt man sich nun in die Bedingungen, unter welchen vorstehende Angaben gewonnen wurden, so kommt man leicht zur Ueberzeugung, dass die in die Lehrbücher übergegangene und seit 46 Jahren nachgetragene Angabe von Pelouze 25—30° zu niedrig ist, und der wirkliche Schmelzpunkt der entwässerten Gallussäure wohl gegen 240° liegt.

Was ist nun unter diesen Umständen jene Substanz, welche Freda bei Zersetzung der Digallussäure wiedergewonnen, und welche bei fraktionirter Krystallisation aus Aether in allen Fractionen constant bei 210° schmilzt, dabei in Wasser sehr, in Aether ziemlich, in Schwefelsäure nicht löslich ist, und deren Analyse zur Zusammensetzung der Gallussäure führt? — War die Substanz eine einheitliche, so kann ein Körper von diesem Schmelzpunkt und den angegebenen Löslichkeiten gewiss keine Gallussäure sein, denn letztere löst sich in etwa 100 Th. Wasser, in etwa 45 Th. Aether und ist in kalter Schwefelsäure sehr löslich. Sie enthält ferner ein Mol. Krystallwasser, während Freda weder bei den Eigenschaften noch bei den Bestimmungen des Schmelzpunkts, noch bei den Analysen der krystallisirten Substanz etwas hierüber angiebt. — War aber die Substanz ein Gemenge, so bleibt es unerklärlich, wie ein solches in allen Fraktionen den constanten Schmelzpunkt 210° und zufällig die Zusammensetzung der entwässerten Gallussäure zeigen konnte. Ein solche Möglichkeit wäre z. B. für ein Gemenge von Digallussäure mit krystallisirter Gallussäure vorhanden. — Thatsache ist es, dass die Angaben über Löslichkeit, welche der Verfasser jetzt auf Gallussäure bezieht, mit einem Gemenge bestimmt wurden, welches Freda s. Z. für eine neue, arsenhaltige Verbindung hielt, und über dessen Gemengtheile ich in diesen Berichten XI, 347 Näheres bereits angegeben habe.

Wenn nun Freda die Digallussäure in einer ihm unbekannt gebliebenen Weise zersetzt und einen Körper erhält, welcher in der angegebenen Weise charakterisirt ist, kann es dann als bewiesen oder auch nur als wahrscheinlich betrachtet werden, dass jener Körper vollständig identisch mit der von ihm angewandten Gallussäure sei? In welcher Weise ist aber dann die Digallussäure zersetzt worden, damit neben Gallussäure jene bei oder gegen 210° schmelzende Substanz entstehe?

Diese Fragen habe ich natürlich in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen müssen. Da aber Freda noch mit Arbeiten über Digallussäure beschäftigt ist und sich nicht entschlagen wird, die von

mir hervorgehobenen Widersprüche aufzuklären, so möchte ich demselben nicht vorgreifen, und so verzichte ich denn vorerst darauf, die Resultate von Versuchen mitzutheilen, welche mit der Beantwortung obiger Fragen in engster Beziehung stehen. Mit gegenwärtiger Mittheilung hatte ich übrigens nur den Zweck, darauf zu bestehen, dass die charakteristischen Eigenschaften der Digallussäure nicht an das gleichzeitige Vorhandensein von Arsensäure oder einer Arsenverbindung gebunden sind, auch für den Fall, dass etwa bei der Umwandlung der Gallussäure eine Arsenverbindung als Zwischenglied auftreten sollte. Die Arsensäure kann in Schwefelarsen übergeführt werden, ohne dass desshalb die Eigenschaften der Digallussäure verschwinden. Bei Abscheidung grösserer Mengen von Arsensäure wird allerdings auch ein Theil der Digallussäure zersetzt, aber beide Zersetzungen sind von einander ebenso unabhängig, wie das Bestehen der Digallussäure von der Coexistenz von Arsensäure oder einer Verbindung derselben unabhängig ist. Aus der von Freda selbst dargestellten, gemengten und von ihm für eine neue Verbindung betrachteten Rohsubstanz kann reichlich Digallussäure dargestellt werden. Der von ihm mit Salzsäure erhaltene, arsenhaltige, amorphe Niederschlag enthält ebenfalls Digallussäure, wahrscheinlich gemengt mit anderen Substanzen, wie dies die Eigenschaften und Freda's eigene Analysen beweisen. Jedenfalls ist in keiner Weise nachgewiesen, dass hier eine Arsenverbindung der Gallussäure oder der Digallussäure vorliegt. Eine mehr ins Einzelne gehende Mittheilung über die im Vorstehenden behandelten Argumente werde ich in der Gazetta chimica folgen lassen, und ich behalte mir vor, in einer späteren Mittheilung einige eigenthümliche Zersetzungserscheinungen der Digallussäure zu besprechen, wenn etwa die oben erwähnten in Freda's Arbeit enthaltenen Widersprüche in der Zwischenzeit nicht von ihm selbst in genügender Weise aufgeklärt werden.

Turin, Universitätslaboratorium.

---

13. R. Nietzki: Ueber einige Derivate der Hydrochinone.

(Eingegangen am 27. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem [1]) machte ich der Gesellschaft Mittheilung über einige vom Diäthylhydrochinon sich ableitenden Nitroderivate.

Ich gedenke auf die dort kurz beschriebenen Körper noch in einer ausführlicheren Abhandlung zurückzukommen und will hier vorerst einige andere Verbindungen erwähnen, die mir im Laufe dieser Arbeit in die Hände kamen. Ich hatte bisher ein Dinitro-

[1]) Diese Berichte XI, 1448.

und ein Trinitrodiäthylhydrochinon beschrieben, mittlerweile habe ich auch das Mononitroderivat dargestellt.

Dasselbe entsteht leicht in fast theoretischer Menge, wenn man 1 Th. Diäthylhydrochinon in 4—5 Th. Eisessig löst und, gleichviel ob ein Theil desselben beim Erkalten wieder auskrystallisirt, etwa das gleiche Volum Salpetersäure von 1.25 spec. Gew. allmälig unter Umrühren hinzufügt. Man erhält so gewöhnlich ein nach wenigen Augenblicken erstarrendes, goldgelbes Oel. In warmem Alkohol ist der Körper so leicht löslich, dass diese Lösung beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Aus etwas verdünntem Alkohol lässt er sich in zolllangen, schön goldgelben Nadeln erhalten, welche bei 49° C. schmelzen. Da die Aether der Phenole sich in vieler Hinsicht den Kohlenwasserstoffen analog verhalten, lag es nahe, hier die Darstellung eines Azokörpers zu versuchen.

Ein solcher wurde auch sehr leicht erhalten, wenn man den Nitrokörper mit alkoholischer Kalilauge erwärmte, und nach und nach kleine Quantitäten Zinkstaub hinzufügte.

Die Flüssigkeit färbt sich bald tief roth, bei längerem Kochen mit einem Ueberschuss von Zinkstaub entfärbt sie sich schliesslich, offenbar unter Bildung einer Hydrazoverbindung, nimmt jedoch an der Luft wieder sehr schnell ihre rothe Farbe an. Giesst man die entfärbte Lösung in Wasser, so scheidet sich ein krystallinisches Produkt ab, welches sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge zweier Körper erkennen lässt. Neben farblosen Nadeln der Hydrazoverbindung finden sich hochrothe Blättchen des Azokörpers. Ein Versuch, dieselben durch partielle Krystallisation zu trennen, scheiterte an der leichten Oxydirbarkeit der ersteren Verbindung.

Ich habe den Hydrazokörper aus diesem Grunde nicht näher studiren können, wohl aber gelang es daraus eine Base darzustellen welche zu demselben in gleichem Verhältniss steht wie das Benzidin zum Hydrazobenzol.

Das durch Waschen mit Wasser vom Kali befreite Gemisch wurde zu diesem Zweck mit verdünnter Salzsäure unter Erwärmen behandelt. Die Hydrazoverbindung ging so völlig in Lösung, während die Azoverbindung zurückblieb und durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnte. Letztere bildet lebhaft rothe, dem Azobenzol ähnliche Blätter, welche bei 128° C. (uncorr.) schmelzen. In Wasser löst sie sich nicht, leicht in heissem Alkohol, ausserordentlich leicht in Aether und Benzol. Von concentrirter Salzsäure, sowie von Schwefelsäure wird sie mit tief violetter Farbe aufgenommen. Wasser scheidet sie aus diesen Lösungen unverändert ab. Bei höherer Temperatur ist sie zum grossen Theil unverändert destillirbar.

Für die Analyse wurde der Körper vorher geschmolzen, da die bei 100° getrockneten Krystalle etwas Alkohol zurückzuhalten scheinen.

Die erhaltenen Zahlen bestätigen die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \cdots N{=}N \cdots C_6H_2{=}(OC_2H_5)_2 \\ \quad (OC_2H_5)_2 \end{array}$$

	Theorie	Versuch	
C	67.03	67.00	—
H	7.20	7.49	—
N	7.82	—	8.03.

Zur Gewinnung der aus dem Hydrazokörper entstehenden Base wurden die Salzsäureauszüge durch Abdampfen concentrirt. Es krystallisirt, namentlich wenn ein Salzsäureüberschuss vorhanden ist, das Chlorhydrat in langen, feinen Nadeln heraus.

Dasselbe ist in Wasser, selbst in heissem, verhältnissmässig schwer löslich, fast unlöslich jedoch in mässig concentrirter Salzsäure. Fügt man Salzsäure zu der warm gesättigten Lösung, so bewirkt jeder Tropfen einen gallertartigen Niederschlag. Dieser Umstand bietet ein bequemes Mittel zur Reinigung des Körpers. Man löst denselben in siedendem Wasser und fügt vorsichtig so viel Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit eben noch klar bleibt. Beim Erkalten gesteht dieselbe zu einem Brei von farblosen, sehr dünnen, seideglänzenden Nadeln. Die Analyse des bei 100° getrockneten Chlorhydrats bestätigte die erwartete Formel:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_2 \begin{cases} (O.C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{cases} \\ \vdots \\ C_6H_2 \begin{cases} NH_2 \\ (O.C_2H_5)_2 \end{cases} \end{array}\right. (HCl)_2 .$$

Theorie für		Versuch	
$C_{20}H_{28}O_4N_2(HCl)_2$		I	II
C	55.40	55.27	—
H	6.92	7.27	—
Cl	16.39	—	16.43.

Die wässerige Lösung des Chlorhydrats lässt auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag des Chlorplatinats fallen. Dasselbe nahm, offenbar durch Oxydation, beim Trocknen eine bräunlich violette Färbung an, und die davon erhaltenen analytischen Zahlen fielen auch weniger scharf aus als beim Chlorhydrat.

Theorie für		Versuch	
$C_{20}H_{28}O_4N_2(HCl)_2PtCl_4$		I	II
Pt	25.53	25.10	25.22.

Die aus dem Chlorhydrat dargestellte Base krystallisirte aus verdünntem Alkohol in zarten, farblosen, dem Benzidin ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 129° C. (uncorr.)

Die übrigen Salze derselben sind dem Chlorhydrat ähnlich und sonst wenig charakteristisch.

Ihre wässrige Lösung färbt sich durch oxydirende Substanzen tief dunkelbraun und lässt einen bräunlich schillernden Niederschlag fallen.

Ein näheres Studium der Oxydationsprodukte, sowie der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base beansprucht einiges Interesse, weil diese, ihrer Constitution nach, zu dem von Hrn. A. W. Hofmann entdeckten Aethylcedriret in naher Beziehung steht.

Gelingt es hier, die Amidogruppen durch Hydroxyle zu zersetzen, so müsste das entstandene Phenol mit dem Hydroäthylcedriret identisch oder isomer sein.

In meiner letzten Mittheilung beschrieb ich ein Dinitrodiäthylhydrochinon, dessen Schmelzpunkt ich auf 172° angab. Derselbe liegt in Wahrheit etwas höher (176°). Ich hatte damals jedoch ein zweites Dinitrodiäthylhydrochinon übersehen, welches bei 130° C. schmilzt. Dasselbe ist in Alkohol weit leichter löslich und war daher beim Reinigen des höher schmelzenden Produkts in den Mutterlaugen geblieben.

	Theorie für $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$	Versuch
C	46.87	46.12
H	4.68	5.08.

Beide Körper bilden sich aus dem oben erwähnten Mononitroderivat und gehen beim weitern Nitriren in dasselbe, schon früher beschriebene Trinitroderivat über.

In letzter Zeit habe ich mich auch mit den durch Reduction daraus erhaltenen Diaminen beschäftigt, muss mir jedoch eine Beschreibung derselben noch vorbehalten, da ihre Reinigung schwierig ist und viel Material kostet. Mittlerweile versuchte ich jedoch in dem aus bei 130° schmelzenden Dinitroäthylhydrochinon entstehenden Diamin die Amidogruppen durch die Griess'sche Reaction in Hydroxyle umzusetzen. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure und nachherigem Aufkochen entstand jedoch kein Phenol, sondern eine stickstoffhaltige, in farblosen Nadeln krystallisirende Substanz.

Die Untersuchung des Körpers, welche noch nicht abgeschlossen ist, zeigt, dass hier eine jener Substanzen vorliegt, wie sie Hr. A. W. Hofmann[1]) bei Behandlung des Nitrophenylendiamins mit salpetriger Säure erhielt, und wie sie in gleicher Weise von Ladenburg[2]) aus

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 249.
[2]) Diese Berichte IX, 219.

verschiedenen Orthodiaminen dargestellt wurden. Die Analyse, obwohl sie noch etwas hohe Wasserstoff- und niedrige Kohlenstoffzahlen gab, führte zu der Formel $C_{10}H_{13}N_3O_2$.

	Theorie	Versuch I	Versuch II
C	57.72	57.16	—
H	6.28	6.95	—
N	20.28	—	20.66.

Die Bildung des Körpers ist demnach nach dem Schema:

$$C_{10}H_{12}(NH_2)_2O_2 + HNO_2 = C_{10}H_{13}N_3O_2 + 2H_2O$$

aufzufassen.

Der Körper ist nicht in Wasser löslich, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Namentlich aus Letzterem krystallisirt er in schönen, farblosen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 233° C.

Der Körper zeigt kaum basische Eigenschaften, er löst sich zwar in heisser, concentrirter Salzsäure, das entstehende Salz ist aber, wenn überhaupt gebildet, äusserst unbeständig, und es gelang auch nicht, ein Platinsalz darzustellen. Dagegen zeigt er merkwürdigerweise die Eigenschaft, sich sehr leicht in Alkalien, sogar in concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu lösen und sich daraus auf Säurezusatz wieder abzuscheiden, ein Verhalten, welches bei einem Körper, welcher keine freien Hydroxylgruppen enthält, immerhin auffallend ist. Die von A. W. Hofmann aus Nitrophenylendiamin erhaltene Substanz war eine gut charakterisirte Säure, eine Eigenschaft, die sonst bei Körpern, welche nur eine Nitrogruppe und keine Hydroxylgruppen enthalten, ganz ungewöhnlich ist.

Ich hoffe auch diesen Körper, sobald ich im Besitze des nöthigen Materials bin, eingehender studiren zu können, und werde alsdann der Gesellschaft darüber weitere Mittheilungen machen.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

14. Charles Rice: Erwiderung an Hrn. O. Hesse.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Hesse hat in der Sitzung vom 22. Juli 1878 einen Aufsatz unter dem Titel: „Bemerkungen zu Hrn. Rice's Mittheilung über Chinaalkoloide“ vorgetragen, welcher auf Seite 1549 der Berichte abgedruckt ist. Die Ansichten, welche Hr. Hesse von meiner Arbeit gefasst zu haben scheint, machen eine Erwiderung von meiner Seite nothwendig, wobei ich mich jedoch so kurz wie möglich fassen will.

Erstens beklagt sich Hr. Hesse, dass „ich von den Gebräuchen, welche sonst die Chemiker bei ihren Publicationen beobachten, inso-

fern abweiche, als ich die von Anderen ermittelten Thatsachen vorzugsweise unter meinem Namen veröffentliche", und bemerkt weiter, dass in meinem Artikel „die Begriffe von Mein und Dein nicht mehr klar hervortreten können". — Dies ist durchaus nicht der Fall, in meinem Aufsatz erscheint das Wort „ich" oder die erste Person überhaupt nicht ein einziges Mal. Als Mitherausgeber von „New Remedies" (welches ein pharmaceutisches und kein chemisches Fachjournal ist) habe ich unter Anderem die Aufgabe, unsere Leser durch zusammenfassende Artikel über die Fortschritte der Pharmacie etc. auf der Höhe der Zeit zu halten. Der betreffende Artikel war nun eben ganz einfach eine Compilation und musste als solche natürlich von jedem unbefangenen Leser angesehen werden; denn keinem würde es in den Sinn gekommen sein, anzunehmen, dass alle Angaben über die betreffenden Alkaloide auf meine eigenen Untersuchungen sich stützten. Ursprünglich war aber mein Aufsatz viel länger ausgefallen. Ich hatte nämlich die Literaturangaben — deren Abwesenheit Hr. Hesse rügt — in Anmerkungen verwiesen, die sich jedoch so ausdehnten, dass der Raum dafür nicht erspart werden konnte. Da nun der Text für die Zwecke unserer Leser auch ohne die Literatur genügend war, so wurden die Anmerkungen ausgelassen, dabei aber der grosse Fehler begangen, dessen ich mich leider schuldig bekennen muss, dass durch Versehen auch die folgende Anmerkung, die sich in meinem Originalmanuscripte befindet, weggelassen wurde:

„The above paper has been compiled from an article by Dr. O. Hesse in the Berichte der Deutschen Chem. Ges., vol. 10, p. 2152 sq.; from a paper by Dr. Rich. Godeffroy in the Zeitschr. d. Oesterr. Apoth.-Verein, 1878, No. 1 sq.; from Fehling's Handwörterbuch d. Chemie, and other recent sources."

Bis zur Publication von Hrn. Hesse's „Bemerkungen" ist meine Aufmerksamkeit auf die Abwesenheit dieser Note nicht gelenkt worden, und durch das Gesagte hoffe ich begangenes Unrecht wieder gut gemacht zu haben.

Hr. Hesse bemerkt weiter: „Auch einige Namen werden verändert. Da sich aber die Bezeichnung weiterer Derivate der Chinaalkaloide, die ich später beschreiben werde, an die von mir angewandte Nomenclatur hält, so fürchte ich, dass durch die Abänderungen, welche Hr. Rice vornahm, eine gewisse Collision heraufbeschworen wird." — Darauf habe ich das Folgende zu erwidern. Fürs Erste sind gewisse Abweichungen der Benennungen durch die characteristischen Unterschiede der deutschen und englischen Lautbezeichnung gerechtfertigt und unvermeidlich. Das deutsche „ch", das sich in den Alkaloidnamen der Chinarinde befindet, wird im Englischen immer durch „qu" wiedergegeben, so dass wir also quinine, quinidine statt des deutschen Chinin, Chinidin sagen. Daraus folgt, dass z. B. das

neuere Alkaloid Chinamin im Englischen durch quinamine wiedergegeben werden musste (wie es auch schon Flückiger und Hanbury in ihrer Pharmacographie, und andere Autoren gethan haben). Ausserdem hat sich hier schon seit Jahren eine Art von Regel festgesetzt, nach der man die Endsilben wirklicher Alkaloide zu -ia (auch -a, -ina) machte, im Gegensatz zu indifferenten Stoffen, denen man die Endung -inum gab.[1]) So gut es daher erlaubt war, ohne Beeinträchtigung des Verständnisses aus Chinin im englischen quinine und dann quinia zu machen, ebenso gut musste es gestattet sein, zu schreiben: quinidine oder quinidia für Chinidin; quinamine oder quinamia für Chinamin; quinicine oder quinicia für Chinicin. Der einzige anscheinend gerechte Vorwurf, den man mir machen könnte, ist, dass ich Hrn. Hesse's Conchinin und was damit zusammenhängt, als neue Wortbildungen für überflüssig und für uns nicht annehmbar erachte. Von deutscher Seite betrachtet, gebe ich natürlich Hrn. Hesse Recht, dass er dem endlosen Wirrwarr zwischen dem rechtsdrehenden Chinidin Pasteur's und dem linksdrehenden Cinchonidin (Winkler's Chinidin), der durch den schwankenden Gebrauch des deutschen Wortes Chinidin entstand, durch Einführung des neuen Wortes Conchinin, und die dadurch beabsichtigte gänzliche Verbannung der alten Bezeichnung Chinidin, ein Ende machen wollte. Allein es wird Hrn. Hesse nicht entgangen sein, dass die englisch sprechenden Völker von der continentalen Begriffsverwirrung verschont geblieben sind. In England und in Amerika wird unter quinidine nie etwas anderes verstanden, als eben Pasteur's Chinidin oder Hrn. Hesse's „Conchinin". Diese letztere Bezeichnung hat sich bisher in den genannten Ländern nicht einbürgern wollen. Da es aber mehrere Derivate von diesem Alkaloid giebt, die Hr. Hesse zur Bezeichnung der nahen Verwandtschaft mit Ableitungen des Wortes Conchinin benannt hat, so würde im Englischen die Verwandtschaft verschwinden, wenn statt der allgemein gebräuchlichen und allein verstandenen Silbe „quinid.." die ungebräuchliche Silbe „Conchin.." in diesen Namen erscheinen würde. Deswegen habe ich die paar Namen, in denen diese Silbe vorkommt, in der bezeichneten Weise umgeändert oder vielmehr übersetzt, habe aber Hrn. Hesse's Terminologie dabei in Klammern etc. beigefügt. Solche Abänderungen würden natürlich in einem streng wissenschaftlichen, chemischen Werke nicht so ohne Weiteres gestattet sein, sondern höchstens in Anmerkungen als Verbesserungsvorschläge aufgeführt werden. In einem Aufsatz, der für

[1]) Die allgemeine Durchführung dieser Regel hat sich mit der Zeit als so schwierig herausgestellt, dass man jetzt wieder anfängt, davon zurück zu kommen. Man gebraucht jetzt vielleicht die Endung -ine (atropine) schon viel häufiger als -ia (atropia). Natürlich sind die Endungen auf -a sowohl als englische wie als lateinische Endungen gebräuchlich. Die Endsilbe -ine würde im lateinischen zu -inum (oder -ina) werden.

das allgemeine Verständniss, auch von Nichtchemikern, bestimmt ist, dürfte so etwas doch gestattet sein.

Es wäre überhaupt zu wünschen, dass die Chemiker bei Aufstellung neuer Namen etwas mehr Rücksicht auf die gangbarsten fremden Sprachen und Sprachgebräuche nehmen würden, so dass wo möglich die Ausdrücke in den verschiedensten Sprachen sich möglichst gleich bleiben könnten, und nicht erst „übersetzt" werden müssten.

Was endlich Hrn. Hesse's letzte Bemerkungen anlangt, dass er mich „nicht für competent hält, über diesen Gegenstand ein sicheres Urtheil abgeben zu können", so habe ich darauf nur eine kurze Antwort. Hr. Hesse bricht den Stab über mich, weil ich unter Anderem angeblich in zwei Loupenbildern, welche Chinidinreaktionen zeigen sollten, gar kein Chinidin (Conchinin) unter den Händen gehabt haben könne. Nun sind aber alle Loupenbilder, die meinem Aufsatz beigefügt waren, aus Hrn. Godeffroy's Abhandlung entlehnt, der gerade diese gerügten Loupenbilder als Chinidinreactionen bezeichnet (siehe Zeitschr. d. Oesterr. Ap.-V., Feb. 10. 1878, p. 70). Die Weglassung der am Anfang genannten Anmerkung war jedenfalls die Schuld, dass Hr. Hesse diese nach seiner Angabe unrichtigen Bilder mir zuschrieb. Was meine Competenz betrifft, so maasse ich mir nicht im Entferntesten an, mich mit Hrn. Hesse in Betreff der Alkaloide messen zu wollen, da ich und Jedermann seine Autorität auf diesem Gebiete gern anerkennt. Es wäre aber vielleicht etwas weniger verletzend gewesen, wenn mir Hr. Hesse keine anmaassenden und prunksüchtigen Motive untergeschoben hätte, da es mir niemals in den Sinn gekommen ist, mich mit fremden Federn zu schmücken.

New-York, 1. November 1878.

---

15. M. Hönig und M. Rosenfeld: Zur Kenntniss einiger Zuckerarten.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 31. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ähnlicher Weise, wie wir dies [1]) für den Traubenzucker angegeben haben, lassen sich auch aus dem Frucht- und Milchzucker die Natriumderivate gewinnen. In allen Fällen wird demnach die alkoholische Lösung der Zuckerart mit Natriumalkoholat versetzt, wobei sich die Natriumverbindung in Form eines weissen, voluminösen Niederschlages ausscheidet. Am einfachsten gestaltet sich die Darstellung des Fruchtzuckernatriums, da sich die alkoholische Lösung dieser Zuckerart ohne jede Schwierigkeit herstellen lässt.

[1]) Diese Berichte X, 871.

Wenn man zur Herstellung der Zuckerlösung nicht, wie wir früher angegeben haben, vollkommen absoluten Alkohol nimmt, sondern sich hierzu des käuflichen „absoluten" Alkohols (98—99 Vol. Proc.) bedient und die Fällung in einer Lösung vornimmt, deren Temperatur noch nicht unter 50° C. gesunken ist, so ist die Ausbeute an Natriumzucker eine besonders günstige. Weist jedoch die Lösung bei der Fällung eine 60° C. übersteigende Temperatur auf, so erhält man ein Produkt, das eine mehr oder weniger rothbraun gefärbte, klebrige Masse darstellt.

Speciell beim Trauben- und Fruchtzucker scheidet sich unter den oben angegebenen vortheilhaften Bedingungen das Natriumderivat in Form eines sehr dicken Breies aus, der sich sehr gut mit Hülfe eines Seihtuches zwischen einer Presse ohne jeden Verlust von aller anhaftenden Flüssigkeit befreien lässt, wodurch die etwas lästige und zeitraubende Operation des Waschens mit absolutem Alkohol vollkommen umgangen werden kann.

Fruchtzuckernatrium.

In der oben angegebenen Art aus durch Inversion des Inulins in der bekannten Weise gewonnenem Fruchtzucker dargestellt, stellt diese Verbindung nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure eine gelblich weisse, leicht zerreibliche Masse dar, die beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit schon zerfliesst und in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.4205 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.1554 g schwefelsaures Natron, entsprechend 11.97 pCt. Natrium.

II. 0.4718 g wie früher getrocknete Substanz lieferten 0.1667 g schwefelsaures Natron, entsprechend 11.45 pCt. Natrium.

	$C_6H_{11}NaO_6$,		
	gefunden		berechnet
Natrium	11.97	11.45 pCt.	11.38 pCt.

Beim Erhitzen auf 100° C. giebt das Fruchtzuckernatrium, zum Unterschied vom Traubenzuckernatrium, nur 1 Molekül Wasser ab.

I. 0.3215 g wie oben getrockneter Substanz gaben 0.0293 g Wasser ab, d. i. 9.13 pCt.

II. 0.4158 g Substanz verloren 0.0385 g Wasser, entsprechend 9.26 pCt.

Die Theorie verlangt 8.91 pCt.

Das entwässerte Produkt stellt, ähnlich dem analogen Körper des Traubenzuckers, eine dunkelbraun gefärbte, intensiv nach Caramel riechende, amorphe Masse dar.

Milchzuckernatrium.

Dasselbe bildet nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ebenfalls eine gelblich weisse, leicht zerreibliche, an der Luft zerfliessende Masse.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2720 g Substanz gaben 0.0570 g schwefelsaures Natron, entsprechend 6.78 pCt. Natrium, während die Theorie 6.31 pCt. verlangt.

Auf 100° C. erhitzt, giebt es 2 Mol. Wasser ab.

0.2244 g Substanz verloren 0.0230 g Wasser; das sind 10.24 pCt. Die Theorie verlangt 9.89 pCt.

Das entwässerte Produkt stellt eine bräunliche, amorphe, harte Masse dar, welche an der Luft rasch zerfliesst. Sie besitzt einen sehr schwachen, caramelartigen Geruch. Die Ausbeute an diesem Körper ist zufolge der geringen Löslichkeit des Milchzuckers in dem käuflichen, absoluten Alkohol eine sehr geringe. Nimmt man, um die Löslichkeit des Milchzuckers zu erhöhen, einen etwas minderwerthigen Alkohol, so erhält man beim Fällen mit Natriumalkoholat nicht die oben beschriebene Masse, sondern eine syrupartige, bräunlich gefärbte Substanz.

Die durch Erhitzen auf 100° C. resultirenden Produkte der Natriumverbindungen obiger Zuckerarten liefern beim Behandeln mit Salpetersäure von der Dichte 1.27 bei 40° C. sowohl, als auch bei der Einwirkung von Brom und Wasser bei 100° C. Oxydationsprodukte, in denen, den bisher gewonnenen Resultaten nach zu schliessen, der um 2, beziehungsweise 1 Mol. Wasser ärmere Complex intact enthalten zu sein scheint.

Wir behalten uns vor, demnächst ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und heben wir noch hervor, dass einzelne der erhaltenen Oxydationsprodukte gut krystallisirende Ammonsalze liefern.

Brünn, Laborat. d. allgem. Chemie an d. k. k. techn. Hochschule.

---

16. A. Krause: Zur Geschichte des Paraphenylendiamins.

(Eingegangen am 30. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Einwirkung von Chlorkalklösung auf salzsaures Paraphenylendiamin.

Salzsaures Paraphenylendiamin wurde in Portionen von 1—2 Grammen in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von ein Paar Tropfen Salzsäure unter Umschütteln rasch mit Chlorkalklösung versetzt, bis der entstehende Niederschlag eine fast rein weisse Farbe angenommen hat. Die Menge der zuzusetzenden Lösung ist so abzumessen, dass auf ein Molekül Phenylendiaminchlorid drei Moleküle

Chlor kommen. Ein Ueberschuss an Chlorkalklösung scheint keinen schädlichen Einfluss auszuüben; hat man dagegen nicht genug hinzugesetzt, so entstehen blaue Farbstoffe, die das erhaltene Produkt verunreinigen. Dasselbe tritt ein, wenn man den Zusatz von Salzsäure unterlässt.

Der erhaltene, gelblichweisse Niederschlag, der sich unter dem Mikroskope als aus feinen Nadeln bestehend zeigte, wurde aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

1) 0.2726 g der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben 0.4153 g CO_2 und 0.0642 g H_2O, entsprechend 41.55 pCt. Kohlenstoff und 2.62 pCt. Wasserstoff.

2) 0.3492 g gaben 47.6 ccm feuchten Stickstoff [bei 16.2° und 755 mm], entsprechend 15.71 pCt. Stickstoff.

3) 0.4237 g gaben 59.3 ccm feuchten Stickstoff [bei 15° und 763 mm], entsprechend 16.39 pCt. N.

4) 0.2842 g	gaben	0.461 AgCl,	entsprechend	40.13 pCt. Cl.
5) 0.1685 -	-	0.2739 -	-	40.21 - -
6) 0.1595 -	-	0.2587 -	-	40.12 - -
7) 0.1586 -	-	0.2590 -	-	40.40 - -
8) 0.2007 -	-	0.3290 -	-	40.56 - - .

Aus den Analysen berechnet sich die Formel $C_6H_4Cl_2N_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_6	41.14	41.55	—	—	—	—	—	—	—
H_4	2.29	2.62	—	—	—	—	—	—	—
N_2	16.00	—	15.71	16.39	—	—	—	—	—
Cl_2	40.57	—	—	—	40.13	40.21	40.12	40.40	40.56.

Der Körper ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, weissen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist er unter theilweiser Zersetzung flüchtig und kann so in ziemlich breiten, weissen Nadeln erhalten werden. In warmem Alkohol und Eisessig, in Aether und Benzol ist er sehr leicht löslich und krystallisirt namentlich aus ersterem gut in feinen, weissen Nadeln. Er besitzt einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch und verursacht auf die warme Haut gebracht ein gelindes Brennen; seine Lösungen färben die Haut dauernd braun. — Die gereinigte Substanz aller Darstellungen zersetzte sich, wenn langsam im Schwefelsäurebade erhitzt, bei 124° unter Verpuffen. Wurde sie jedoch in einem Röhrchen schnell über freiem Feuer erhitzt, so schmolz sie zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte. Die wieder erstarrte Substanz zeigte, wieder langsam im Schwefelsäurebade erhitzt, das oben erwähnte Verhalten.

Als in der ersten Zeit bei der Darstellung des Produktes die Chlorkalklösung nicht sogleich im Ueberschuss angewandt wurde, wurden nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Krystalle erhalten, welche einen viel niedrigeren Schmelzpunkt zeigten und bei 110° sich

zersetzten. Vielleicht war eine geringe Menge eines Monochlorproduktes entstanden, was auch durch mehrere Chlorbestimmungen solcher Produkte wahrscheinlich gemacht wird. Es wurde gefunden:
1) Cl = 35.80, 2) Cl = 38.18, 3) Cl = 38.80, 4) Cl = 38.67 pCt., während die oben aufgestellte Formel 40.57 pCt. Cl verlangt.

Das Chlorprodukt des Paraphenylendiamins zeigt keine basischen Eigenschaften mehr. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt; wird die Lösung aber nur etwas erwärmt, oder längere Zeit sich selbst überlassen, so tritt vollständige Zersetzung ein. — Die Einwirkung der Salzsäure soll später erörtert werden.

Das Chlorprodukt des Paraphenylendiamins zeigt sehr energische oxydirende Eigenschaften; Jodkaliumkleister wird nach Zusatz von Salzsäure durch ein Paar Kryställchen desselben sogleich gebläut, dasselbe geschieht durch Wasser, welches einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit ihm in Berührung gewesen ist. Ich versuchte nun, die Grösse der oxydirenden Kraft zu messen und bediente mich dazu einer titrirten Zinnchlorürlösung, die mit chromsaurem Kali gestellt war. Obgleich diese Methode nach den Untersuchungen Jenssens[1]) keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, so glaubte ich doch unter Anwendung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln mich ihrer bedienen zu können, um festzustellen, wie vielen Atomen Sauerstoff 1 Molekül der fraglichen Substanz entspräche. Die Methode der Analyse war die, dass die abgewogene Menge der Substanz in einem mit Kohlensäure gefüllten Reagenzglase oder Kölbchen mit einer gemessenen Quantität concentrirter Zinnchlorürlösung übergossen und nach dem Verstopfen desselben gelinde erwärmt wurde, bis eine klare Lösung eintrat. Das Zinnchlorür mit Jod oder Chamäleon zu titriren[2]) ging nicht an, weil diese zersetzend auf die entstehenden Produkte einwirkten.

abgewogene Substanz	zugefügte Zinnchlorür-lösung	die entsprechende Chromatlösung	zum Zurücktitriren verbrauchte Chromatlösung	Anzahl der einem Molekül der Substanz entsprechenden Atome Sauerstoff
0.2442 g	45 ccm	81 ccm	4.5 ccm	2.92
0.0775	3.5	32.5	9 5	2.76
0.1072	3	37.4	4.3	2.88
0.2175	6	71	5.2	2.85
0.2008	10	110.5	26	2 88
0.2994	15	163 5	37	2.89.

[1]) Journal f. pr. Ch. 78, 193.
[2]) Rieth, Volumetrie, p. 290 u. 291.

Bei der Bestimmung 1—4 enthielt 1 cdm Chromatlösung 5.235 g $K_2Cr_2O_7$, bei 5 und 6 nur 4.1922 g $K_2Cr_2O_7$.

Die erhaltenen Zahlen machen es wahrscheinlich, dass ein Molekül des Chlorproduktes drei Atomen Sauerstoff entspricht oder sechs Atome Wasserstoff zur vollständigen Reduction bedarf. Dass bei den obigen Bestimmungen immer weniger als 3 Atome Sauerstoff erhalten wurden, ist wahrscheinlich nicht so der mangelhaften Methode zuzuschreiben, als vielmehr dem Umstande, dass das Chlorprodukt durch Salzsäure zersetzt wird, wie weiter unten erörtert werden soll. — Als einziges Produkt der Reduction erhält man quantitativ salzsaures Phenylendiamin, so dass der Vorgang durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$C_6H_4Cl_2N_2 + 6H = C_6H_4(NH_2)_2(HCl)_2.$$

Als Belege hierfür dienen folgende Bestimmungen:

1) 0.2933 g des Chlorproduktes gaben nach der Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff 0.285 g Phenylendiaminchlorid, während nach der obigen Gleichung 0.3034 g verlangt werden; 0.25 g dieses nicht weiter gereinigten Chlorids gaben 0.3895 AgCl entsprechend 38.54 pCt. Cl, während die Theorie für salzsaures Phenylendiamin 39.23 pCt. Cl verlangt.

2) 0.4291 g des Chlorproduktes gaben 0.487 g unreines Phenylendiaminchlorid, während nach der obigen Gleichung 0.4438 verlangt werden: nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure wurden 0.3 g reines Chlorid erhalten; 0.17 g desselben gaben 0.2695 g AgCl, entsprechend 39.19 pCt. Cl, während die Theorie für salzsaures Phenylendiamin 39.23 pCt. Cl verlangt.

Die Base aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt, schmolz bei 139—140° und bildete mit Schwefelsäure die charakteristischen, rechtwinkligen Blättchen des Paraphenylendiaminsulfats. — Bei der Einwirkung des Zinnchlorürs auf das Chlorprodukt wurden folgende Erscheinungen beobachtet: War die Zinnchlorürlösung sehr concentrirt, so erhielt man beim gelinden Erwärmen sogleich eine wasserklare Lösung, aus der sich beim Erkalten schöne Krystalle des Zinndoppelsalzes aussonderten. Durch weniger concentrirte Zinnchlorürlösung wurden die Krystallnadeln des Chlorkörpers erst violett und blau gefärbt; beim Umschütteln und Erwärmen verschwand die Färbung, und es trat ebenfalls klare Lösung ein.

Auch durch Natriumamalgam, durch schweflige Säure und sogar durch Schwefelwasserstoff wird das Chlorprodukt wieder zu Phenylendiamin resp. Phenylendiaminsulfat oder Chlorid reducirt, was für den letzteren Fall noch durch eine quantitative Bestimmung ausser allen Zweifel gesetzt wurde.

Durch Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer wässerigen Lösung des Paraphenylendiaminchlorids erhält man einen, dem Chlorprodukte wahrscheinlich analogen, krystallinischen Körper, welcher sich bei 86° unter Verpuffen zersetzt.

II. Einwirkung der wässerigen Salzsäure auf das Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$.

Wurde das Chlorprodukt des Paraphenylendiamins $C_6H_4Cl_2N_2$ mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.2 übergossen, so verwandelte es sich theilweise in einen hellfleischrothen Körper, der sich in einer grossen Menge Salzsäure beim Kochen vollständig löste und beim Erkalten derselben wiederum in kurzen Nadeln auskrystallisirte. Um zu verhüten, dass sich der Körper dunkler färbe, ist es zweckmässig, vor dem Kochen mit Salzsäure einige Tropfen Zinnchlorür zuzusetzen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so hellröthliche, weiche, biegsame Nadeln erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

1) 0.2660 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0.2855 CO_2 und 0.0455 H_2O, entsprechend 29.27 C und 1.90 pCt. H.

2) 0.1752 g gaben 0.1878 CO_2 und 0.0225 H_2O, entsprechend 29.23 pCt. C und 1.42 pCt. H.

3) 0.4337 g gaben 42.4 ccm feuchten Stickstoff [bei 18° und 748 mm], entsprechend 11.10 pCt. N.

4) 0.1496 g gaben 0.3393 AgCl, entsprechend 56.11 pCt. Cl.
5) 0.103 - - 0.2347 - - 56.47 - -
6) 0.1988 - - 0.4566 - - 56.79 - - .

Aus den Analysen berechnen sich die Formeln $C_6H_6Cl_4N_2$ oder $C_6H_4Cl_4N_2$:

Berechnet				Gefunden					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	29.03	C_6	29.27	29.27	29.23	—	—	—	—
H_6	2.42	H_4	1.63	1.90	1.42	—	—	—	—
N_2	11.29	N_2	11.38	—	—	11.10	—	—	—
Cl_4	57.27	Cl_4	57.72	—	—	—	56.11	56.47	56.79.

Die erstere Formel wäre die des Chlorproduktes plus zwei Molekülen Salzsäure; dass jedoch der Körper nicht als salzartige Verbindung aufzufassen, ergiebt sich aus seinen Eigenschaften hinlänglich. — Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz schmolz bei allen Darstellungen übereinstimmend bei 218° (uncorr.); aber schon bei 200° schwärzte sie sich und sublimirte theilweise in hellröthlichen Blättchen. Das aus der Salzsäure auskrystallisirte Rohprodukt schmolz schon bei 206°. Der gereinigte Körper ist fast unlöslich in kaltem und warmem Wasser sowie in kalter Salzsäure, wenig löslich in kochender Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.2, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Er löst sich sehr leicht in Schwefelsäure und kann mit derselben erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen. Auf Wasserzusatz krystallisirt er beim Erkalten in hellrothen, biegsamen Nadeln. Beim Kochen mit einer titrirten Zinnchlorürlösung zeigte

sich, dass dieses vollständig ohne Einwirkung auf den neuen Körper war; es hatte also der Chlorkörper beim Uebergange in denselben seine oxydirenden Eigenschaften eingebüsst.

Das bei der oben beschriebenen Darstellung erhaltene Filtrat enthielt hauptsächlich Salmiak, welcher nach mehreren Versuchen ungefähr den dritten Theil der angewandten Menge des Chlorproduktes ausmachte.

Aehnlich wie die Salzsäure scheint wässerige Bromwasserstoffsäure auf das Chlorprodukt des Paraphenylendiamins $C_6H_4Cl_2N_2$ einzuwirken, doch tritt hierbei leicht tiefer gehende Zersetzung unter Bildung eines braunen Harzes ein. Jodwasserstoff wird von dem Chlorprodukt unter Abscheidung von Jod zersetzt, ohne dass sich ein krystallisirendes Produkt auffinden liess.

Ganz anders als die wässerige Salzsäure wirkte trockene Salzsäure auf das in Benzol gelöste Chlorprodukt. Es entstand sogleich ein schwerer, brauner, amorpher Niederschlag, welcher in Benzol, Alkohol und Aether unlöslich war und mit diesen Flüssigkeiten gewaschen wurde. Beim Trocknen zwischen Fliesspapier zersetzte er sich alsbald, indem er eine schwarzblaue Farbe annahm und einen eigenthümlichen Geruch verbreitete. Noch schneller erfolgte diese Zersetzung beim Uebergiessen mit Wasser, welches ebenfalls schwarzblau gefärbt wurde und beträchtliche Mengen Salmiak enthielt.

Durch Salpetersäure wird der neue Körper $C_6H_4Cl_4N_2$ resp. $C_6H_6Cl_4N_2$ in Chloranil übergeführt. Auch das Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$ wird durch Kochen mit Königswasser in Chloranil übergeführt, doch scheint hier die vollständige Chlorirung auf dieselben Schwierigkeiten zu stossen, auf welche schon Graebe in seiner Arbeit über die Chinongruppe [Annalen CXLVI, 11] aufmerksam gemacht hat. Trotzdem das erhaltene Produkt mit warmem Alkohol gewaschen worden war, wurde doch ein zu geringer Chlorgehalt gefunden, nämlich 56.90 pCt. Cl und 56.76 pCt. Cl, während die Theorie für Chloranil 57.72 pCt. Cl erfordert. Der Alkohol, mit dem dieses Produkt gewaschen worden war, gab beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag, welcher nach dem Umsublimiren bei 168° schmolz und schon unter 140° in hellgelben Blättchen sublimirte, also wahrscheinlich aus Trichlorchinon bestand. Aus dem Chlorprodukt ein Bichlorchinon darzustellen, ist mir bis jetzt trotz mannigfacher Versuche nicht gelungen.

Ein sehr reines Chloranil erhält man dagegen, wenn man das in Eisessig gelöste Paraphenylendiamin einige Zeit mit Chlor behandelt. Es wurden gefunden 57.67 pCt. Cl, während sich für Chloranil 57.72 pCt. Cl berechnen. — Bei unvollständiger Einwirkung des Chlors erhält man ausser den gelben, rhombischen Blättchen des Chloranils noch fast schwarze, im durchfallenden Lichte violette Nadeln, wahrscheinlich ein Tetrachlor- oder Hexachlorchinhydron.

III. Bichlorbibromchinon.

Das Chlorprodukt $C_6H_4Cl_2N_2$ wurde in Eisessig gelöst, etwas mehr als die nach der weiter unten angegebenen Gleichung berechnete Menge Brom und Wasser hinzugefügt und die Mischung in einer Stöpselflasche kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Nach dem Eintreten der Reaction zeigte sich die Flüssigkeit mit broncefarbenen, rhombischen Blättchen erfüllt, welche abfiltrirt, mit warmem Alkohol gewaschen und aus Benzol oder siedendem Eisessig umkrystallisirt wurden. Das gereinigte Produkt war dem Chloranil sehr ähnlich, nur von etwas dunklerer Farbe. Es schmolz wie dieses bei sehr hoher Temperatur und verflüchtigte sich schon um 200°. In siedendem Alkohol war es wenig, in kochendem Eisessig und namentlich in Benzol war es leichter löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0.3258 g gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrom 0.2584 CO_2 und 0.0027 H_2O, entsprechend 21.63 pCt. C und 0.09 pCt. H.

2) 0.2664 g gaben 0.2150 CO_2 und 0.0032 H_2O, entsprechend 22.01 pCt. C und 0.13 pCt. H.

3) 0.2338 g gaben 0.4632 $AgCl + AgBr$ und nach dem Behandeln mit Chlorgas 0.4012 $AgCl$, woraus sich berechnen 47.68 pCt. Br und 21.30 pCt. Cl.

4) 0.5201 g gaben 1.025 g $AgCl + AgBr$ und nach dem Behandeln mit Chlorgas 0.8875 $AgCl$, woraus sich berechnen 47.53 pCt. Br und 21.09 pCt. Cl

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_6	21.49	21.63	22.01	—	—
Cl_2	21.19	—	—	21.30	21.09
Br_2	47.75	—	—	47.68	47.53
O_2	9.56	—	—	—	—.

Ich habe auch das Bichlorbibromchinon mit Zinnchlorür und Kaliumbichromat nach dem oben beschriebenen Verfahren titrirt, nachdem ich die Anwendbarkeit der Methode durch mehrere Versuche mit reinem Chloranil festgestellt hatte; es wurden erhalten 4.78 pCt. O und 4.87 pCt. O, während die Theorie 4.78 pCt. O verlangt.

Die Menge des bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode erhaltenen Bichlorbibromchinons betrug bei drei quantitativen Versuchen 183 pCt., 183 pCt. und 150 pCt. der angewandten Menge des Chlorproduktes $C_6H_4Cl_2N_2$. Es scheint also die Reaction gemäss folgender Gleichung vor sich gegangen zu sein:

$$C_6H_4Cl_2N_2 + Br_4 + 2H_2O = (NH_4Br)_2 + C_6Cl_2Br_2O_2.$$

In der That fand ich, dass ein Zusatz von Wasser zum Eisessig nothwendig war, da ohne einen solchen nur dunkel gefärbte und schlecht charakterisirte Produkte entstanden. In der vom Bichlorbibromchinon abfiltrirten Eisessiglösung fanden sich reichliche Mengen von Bromammonium, während das Auftreten von freier Bromwasserstoffsäure nicht beobachtet werden konnte.

Das mittelst Zinnchlorür dargestellte Bichlorbibromhydrochinon krystallisirte aus Alkohol, in dem es auch in der Kälte leicht löslich ist, in breiten, flachen Nadeln, ähnlich denen des Tetrachlorhydrochinons. Eine im Wasserstoffstrome umsublimirte Probe wurde, im Schwefelsäurebade im Capillarröhrchen erhitzt, bei 220° gebräunt und schmolz bei 230° (uncorr.) zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wenige Grade unter dem Schmelzpunkte in dunklen Nadeln erstarrte.

Wurden gleiche Mengen dieses Chinons und Hydrochinons in siedendem Eisessig gelöst, so krystallisirten beim Erkalten beide gesondert aus; ebenso verhielt sich das Chloranil und dessen Hydroverbindung. Ein entsprechendes Chinhydron scheint also auf diesem Wege, der noch bei den dreifach substituirten Chinonen und Hydrochinonen zum Ziele führt, nicht dargestellt werden zu können. Ueberhaupt ist die Existenz eines achtfach substituirten Chinhydrons noch nicht erwiesen.

IV. Monochlormonobromanilsäure.

Das Bichlorbibromchinon wurde nach den Angaben Graebe's [Annalen CXLVI, 31] mit verdünnter Natronlauge behandelt und durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des erhaltenen Natronsalzes eine Monochlormonobromanilsäure erhalten und zwar aus concentrirteren Lösungen als wasserfreies, mennigrothes Pulver, aus verdünnten als hellrothe, glimmerartige Blättchen mit Krystallwasser. Die bei 120—130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1) 0.2979 g gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0.3122 CO_2 und 0.0285 H_2O, entsprechend 28.58 pCt. C und 1.06 pCt. H.

2) 0.2829 g gaben 0.2965 CO_2 und 0.024 H_2O, entsprechend 28.58 pCt. C. und 0.94 pCt. H.

3) 0.5060 g gaben 0.6582 AgCl + AgBr und nach dem Behandeln mit Chlor 0.5710 AgCl, woraus sich berechnen 14.34 pCt. Cl und 30.98 pCt. Br.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C_6	28.40	28.58	28.58	—
H_2	0.79	1.06	0.94	—
Cl	14.00	—	—	14.34
Br	31.56	—	—	30.98
O_4	25.24	—	—	—

Die krystallwasserhaltige Säure besitzt wahrscheinlich die Formel $C_6ClBrO_2(OH)_2 + H_2O$, entsprechend der Chloranilsäure, doch verliert sie ihr Wasser so leicht, dass immer zu wenig Wasser gefunden wurde, nämlich: 1) 4.9 pCt. H_2O, 2) 3.27 pCt., 3) 2.79 pCt., 4) 6.07 pCt., während sich nach obiger Formel 6.63 pCt. berechnen.

Die wasserfreie Säure sublimirte bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung; im Wasser ist sie mit dunkelrother Farbe löslich, durch Säure wird sie aus dieser Lösung wieder gefällt. Beim

Kochen mit Zinnchlorür löst sie sich, und beim Erkalten sondern sich schwach röthlich gefärbte Krystalle der Hydroverbindung aus.

Das Natronsalz der Chlorbromanilsäure entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel $C_6 Cl . Br . (O Na)_2 O_2 + 4 H_2 O$; gefunden: 1) 19.25 pCt. H_2O und 12.43 pCt. Na; 2) 19.26 pCt H_2O und 12.96 pCt. Na; 3) 19.39 pCt. H_2O, 12.71 pCt. Na, 21.41 pCt. Br und 9.50 pCt. Cl; 4) 19.47 pCt. H_2O; berechnet: 19.48 pCt. Krystallwasser, 12.45 pCt. Na, 21.65 pCt. Br und 9.61 pCt. Cl.

Das Kalisalz, ebenso wie das vorige dargestellt, hat nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier eine Zusammensetzung, welche der Formel $C_6 Cl Br (KO)_2 O_2 + 2 H_2 O$ entspricht.

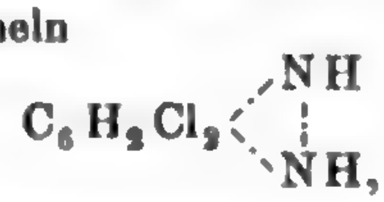
Gefunden: 9.78 pCt. H_2O und 21.27 pCt. K; berechnet: 9.84 pCt. H_2O und 21.42 pCt. K.

Graebe [Annalen 146, p. 24] fand für das von ihm dargestellte Kalisalz der Chloranilsäure, nachdem es bei 100° getrocknet war, ein Aequivalent Krystallwasser.

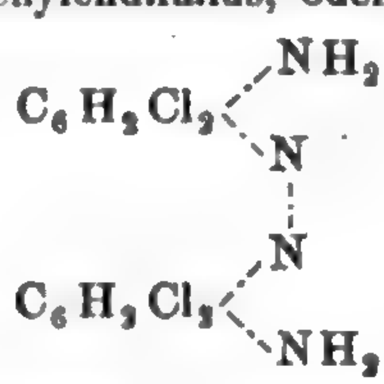
Das Bariumsalz entsteht als ein hellbrauner, das Silbersalz als ein dunkelbrauner Niederschlag beim Vermischen der entsprechenden Lösungen. Letzteres entspricht, zwischen Fliesspapier getrocknet, der Formel $C_6 Cl Br (Ag O)_2 O_2$.

Gefunden: 70.79 pCt. $Ag Cl + Ag Br$; berechnet: 70.91 pCt. $Ag Cl + Ag Br$.

Durch die Ueberführung des Chlorproduktes $C_6 H_4 Cl_2 N_2$ in ein Bichlorbibromchinon durch die Einwirkung von Brom und Wasser scheint bewiesen zu sein, dass die Chloratome in den Kern eingetreten sind. Immerhin bleibt die leichte Ersetzbarkeit derselben durch Wasserstoff auffällig. Als Constitutionsformeln des Chlorproduktes könnten alsdann gelten die Formeln



also die eines Bichlorphenylendiimids, oder die Formel



von doppelter Molekulargrösse, welche einem Tetrachlordiamidoazobenzol entsprechen würde. Die erstere Formel würde dem Chlorprodukte eine ähnliche Constitution zusprechen, wie sie das Diimidonaphtol[1]) besitzt. In der That ist in beiden Körpern die Diimidogruppe fähig, im Austausch mit den Elementen des Wassers durch die Chinongruppe ersetzt zu werden, indem sich Ammoniak abspaltet. Während

[1]) Graebe, Annalen 154, p. 303; vergl. auch Heintzel, Journal f. pr. Ch. 100, 193 und Kekulé, Lehrbuch III, p. 66.

aber dieser Uebergang bei dem letzteren theilweise durch kochendes Wasser, vollkommener aber durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien erzielt werden kann, geht das erstere beim Kochen mit Salzsäure in den oben beschriebenen Körper von noch unbekannter Constitution über. — Es würde von Interesse sein, auch andere Paradiamine sowie das durch die Leichtigkeit des Uebergangs in Naphtochinon ausgezeichnete Naphtylendiamin von C. Liebermann und Aug. Dittler [Berichte VI, 945] auf sein Verhalten gegen Chlorkalklösung zu untersuchen.

Das Verfahren zur Darstellung des Bichlorbibromchinons ist jedenfalls allgemeinerer Anwendung fähig. Es ist höchst wahrscheinlich, dass auch andere Substitutionsprodukte des Paraphenylendiamins bei Behandlung mit Chlor oder Brom verschieden substituirte Chinone liefern werden, die dann durch Natronlauge in die entsprechenden Anilsäuren übergeführt werden könnten. Vielleicht würde es auch möglich sein, indem man von ihrer Constitution nach völlig bekannten Paraphenylendiaminderivaten ausgeht, zu entscheiden, welche Stellung die beiden Hydroxylgruppen in der Chloranilsäure einnehmen.

---

17. Gerhard Lösekann: Verhalten alkalischer Thonerdelösungen gegen Schwefelwasserstoff.

(Eingegangen am 22. Decbr. 1878; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vermischt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit überschüssiger Natron- oder Kalilauge und leitet in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, so wird alle Thonerde als Thonerdehydrat gefällt.

100 ccm Alaunlösung, im 1 9.49 g oder $\frac{1}{100}$ Molekül Kalithonerdealaun haltend, wurden mit Kali- oder Natronlauge versetzt, genau bis zum Wiederauflösen des anfangs entstandenen Niederschlages. Hierzu waren auf 1 Mol. Alaun mindestens 4.12 Mol. Kali oder 4.128 Mol. Natron erforderlich. Da die Schwefelsäure des Alauns 3 Mol. Alkali zur Neutralisation erfordert, so sind zum Wiederauflösen von 1 Mol. Thonerde 1.12 Kali oder 1.128 Natron verwandt; es sind also die Verbindungen K_2O, Al_2O_3 und Na_2O, Al_2O_3 in Lösung anzunehmen.

Beim Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser trüben sich diese Lösungen schon und scheiden beim Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch alle Thonerde aus. Der Niederschlag löst sich nach dem Auswaschen ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Säuren. Im Filtrat ist selbst nach dem Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure keine Thonerde mehr zu entdecken.

Aber auch beim Stehen scheiden derartige Lösungen, sowohl in offenen Gefässen, wie bei Luftabschluss Thonerdehydrat aus (v. Bons-

dorff, Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl. 2, 1, 620). Es wurden daher Alaunlösungen mit soviel überschüssiger Natronlauge versetzt, dass auf 1 Mol. Thonerde gegen 48 Mol. Natron in Lösung waren. Auch diese unverändert haltbaren Lösungen lassen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff alle Thonerde fallen und zwar beginnt die Abscheidung der Thonerde, wenn das im Ueberschuss vorhandene Natron nahezu in Natriumsulfhydrat verwandelt ist. Es wurden in der bis zur eben beginnenden Trübung mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung auf 1 Atom freies, nicht an Schwefelsäure oder Thonerde gebundenes Natrium 0.883 Atome Schwefel gefunden.

1.2981 g Kalialaun, enthaltend 0.141 Al_2O_3, wurden mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Aus der klaren Lösung fällte Schwefelwasserstoff Thonerdehydrat, das nach dem Auswaschen und Glühen 0.145 g Al_2O_3 oder 11.17 pCt. vom Alaun (Rechn. 10.83) lieferte. Ohne Zweifel ist der geringe Ueberschuss Kieselsäure, welche beim Operiren aus den Glasgefässen aufgenommen war.

Kocht man die Flüssigkeit mit dem durch Schwefelwasserstoff gefällten Niederschlage, so löst sich alles wieder auf. Beim Erwärmen, nicht bis zum Kochen, oder bei starkem Verdünnen mit Wasser geht keine Thonerde in Lösung.

Hält die alkalische Lösung Zinkoxyd neben Thonerde, so wird dieses zuerst durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sind beide Oxyde gefällt, so kann die Thonerde durch Zusatz von Natronlauge allein wieder gelöst werden.

Alkalische Chromoxydlösungen zeigen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff dasselbe Verhalten wie alkalische Thonerdelösungen, doch löst sich das Chromoxydhydrat beim Kochen nicht wieder. Es löst sich bei Zusatz von Natronlauge unmittelbar nach der Fällung, nicht aber, wenn es 18 Stunden unter der Flüssigkeit gestanden hat.

Endlich mag noch daran erinnert werden, dass H. Ludwig (Gmelin-Kraut's Handb., 6. Aufl. 2, 1, 633) bereits 1849 phosphorsaure Thonerde aus der alkalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff fällte.

Hannover, Laboratorium der polytechnischen Schule.

---

18. O. Wallach u. O. Bischof: Ueber die Spaltung der Bichloracrylsäure durch Alkalien.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere erste Mittheilung[1]) über die Zersetzung der Bichloracrylsäure mittelst Alkalien unter Bildung von selbstentzündlichem Monochloracetylen schloss mit der Bemerkung, dass wir von der ent-

---

[1]) Diese Berichte XI, 1751.

sprechenden Bibromacrylsäure ein analoges Verhalten erwarteten. Indem wir die Darstellung dieser Verbindung aus Bromalid vorbereiteten, erschien eine Abhandlung von O. R. Jackson und H. B. Hill[1]), welche bei ihrer interessanten Untersuchung der Mucobromsäure, als Spaltungsprodukte letzterer, eine Bibromacrylsäure erhielten und das Zerfallen dieser mit Aetzbaryt unter Bildung von Bromacetylen, Kohlensäure und Malonsäure constatirten. Da durch diese Reaction die Constitution jener Säure als $CBr_2 = CH - CO_2H$ ziemlich sicher gestellt ist, verlor es für uns an Interesse, die ziemlich mühsame Darstellung derselben aus Bromalid in den Vordergrund der Untersuchung zu stellen, zumal nunmehr auch die von dem Einen von uns vermuthete Beziehung jener Bibromacrylsäure zur Mucobromsäure erwiesen war.[2])

Wir wendeten uns deshalb zunächst zu einem detailirten Studium über den Verlauf der Reaction, welche zur Bildung von Chloracetylen aus Bichloracrylsäure führt. Es zeigte sich dabei, dass die Umwandlung von Bichloracrylsäure in $CCl \equiv CH$ durch Aetzbaryt nicht in einem Schritt verläuft.

Bichloracrylsäure, in Aetzbaryt gelöst, lässt bei ganz schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad aus dieser Lösung ein Barytsalz ausfallen. Wird jetzt mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man, nach dem Verdunsten des Aethers, eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche durch Digeriren mit reinem Calciumcarbonat in das Kalksalz und von diesem durch Fällen mit Silbernitrat in eine Silberverbindung verwandelt wurde. Letztere ist in Wasser schwer löslich. Beim Erwärmen explodirt sie mit grosser Heftigkeit, ebenso bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, so wie durch Schlag. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelt das Salz ein Gas, welches sich unter reichlicher Kohleabscheidung selbst entzündet, und in Brom geleitet, das von uns früher schon beschriebene, bei 33—34° schmelzende Tetrabrommonochloräthan giebt, also aus Monochloracetylen besteht. Wenn es uns auch noch nicht gelungen ist, die erst erwähnte Säure in reinem Zustande zu gewinnen, so lässt sich aus den mitgetheilten Thatsachen (welche demnächst durch Wiederholung der Versuche ergänzt werden sollen, und die wir in dieser unabgerundeten Form nur deshalb veröffentlichen, weil von anderer Seite das von uns begonnene Studium der Zersetzung sub-

[1]) Diese Berichte XI, 1671.

[2]) Eine diesbezügliche Ansicht wurde von mir schon in der Sitzung der Gesellschaft vom 8. April (gelegentlich eines Vortrages über die Zersetzung der Bichloracrylsäure) entwickelt und ein experimenteller Beleg in Aussicht gestellt. Ich stellte damals als muthmassliche Formel für die Mucobromsäure die einer Ketonsäure: $CBr_2 = CH - CO - CO_2H$ auf, eine Formel, die nach den Angaben von Jackson und Hill über die Bildung von Acetylmucobromsäure an Wahrscheinlichkeit verloren hat. W.

stituirter Acrylsäuren auch in Angriff genommen wurde) doch schon mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass aus Bichloracrylsäure durch Behandlung mit Aetzbaryt zunächst Chlorpropiolsäure entsteht, welche ihrerseits schon bei der Darstellung einiger Salze unter Kohlensäureabspaltung zerfällt, denn die ausgeführten Analysen (Chlor- und Silberbestimmungen) weisen darauf hin, dass die beschriebene Silberverbindung aus nicht ganz reinem $CCl \equiv CAg$ bestand.

Es stimmt dies auch vollkommen zusammen mit den Beobachtungen von Jackson und Hill, welche aus Mucobromsäure neben Bichloracrylsäure einen bei 104° schmelzenden Körper erhielten, den sie in Bibromacrylsäure und Brompropiolsäure zu zerlegen vermochten. Letztere ist wohl unzweifelhaft durch Einwirkung von überschüssigem Aetzbaryt auf die zunächst aus Mucobromsäure gebildete Bromacrylsäure entstanden. Bei der Zugänglichkeit des Chloralids wird es hoffentlich nicht schwer sein, einige Mengen von Chlorpropiolsäure in reinem Zustande zu beschaffen und in eingehenderer Weise zu untersuchen.

Durch eine Folge sehr einfacher Operationen wäre sonach jetzt aus dem Chloral nachstehende Reihe zum Theil sehr merkwürdiger Verbindungen zu erhalten:

1) CCl_3COH Chloral,

2) $CCl_3CH \lt\begin{matrix} O \\ COO \end{matrix}\gt CHCCl_3$ Chloralid,

3) $CCl_2HCH \lt\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$ Bichlormilchsäure,

4) $CCl_2 = CH - CO_2H$ Bichloracrylsäure,

5) $CCl \equiv C - CO_2H$ Chlorpropiolsäure,

6) $CCl \equiv CH$ Chloracetylen.

Die nun in mehreren vereinzelten Fällen[1]) beobachtete Bildung eines substituirten Kohlenwasserstoffs aus einer halogensubstituirten, ungesättigten Säure der Fettreihe ist dabei besonders interessant und verdient systematisch verfolgt zu werden. Vollkommene Analogie findet dieser Vorgang bei aromatischen Verbindungen. So entsteht ja durch direct vergleichbare Reaction z. B. Styrol aus Bromhydrozimmtsäure und Acetenylbenzol aus Phenylpropiolsäure mit Leichtigkeit.

Von dem Wunsche geleitet, diese Analogie bei einem aromatischen Körper in Bezug auf die ganze von 3 bis 6 gegebene Verbindungsreihe hervortreten zu lassen, haben wir — bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg — versucht, die Phenylbichlor- (oder bibrom-)

---

[1]) Hierher gehört u. A. auch die leichte Bildung von Chlorallylen aus Trichlorbuttersäure.

Milchsäure $CCl_2HC(C_6H_5)OH \cdots CO_2H$ herzustellen, um aus dieser womöglich das phenylirte Chloracetylen zu bereiten. Wir versuchten zu dem Zweck vorläufig das nach Hunnius so leicht darstellbare, gebromte Acetophenon $C_6H_5COCHBr_2$ zu CNH zu addiren, in der Absicht, etwa entstehendes

$$CBr_2H \cdots C(C_6H_5)CH\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$$

zu verseifen u. s. w.

Beim Behandeln des Bibromacetophenons mit starker alkoholischer Blausäure und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhielten wir jedoch statt des gewünschten Produktes nur Kohlenoxyd, Bromäthyl, Bittermandelöl und Mandelsäure. Das Entstehen dieser Produkte wird aber — wie uns besondere Versuche zeigten — lediglich durch die Anwesenheit des Alkohols (Wassers) bedingt. Dieses bildet, wie es scheint, mit Acetophenonbromid zunächst den Aldehyd der Benzoylameisensäure, welcher dann weiter zerfällt. Folgende Gleichungen machen das Auftreten der gefundenen Produkte verständlich:

1) $C_6H_5COCHBr_2 + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5Br + H_2O + C_6H_5COCOH$,

2) $C_6H_5COCOH + H_2O = C_6H_5CH(OH)CO_2H$,

3) $C_6H_5COCOH = C_6H_5COH + CO$.

19. Karl Heumann: Einige Reactionen des Silberultramarins.

(Eingegangen am 27. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung[1]) erwähnte ich, dass das durch Einwirkung von Silbernitratlösung auf sog. kieselarmes Ultramarinblau von mir erhaltene, gelbe Silberultramarin durch verdünnte Säuren unter Schwärzung und Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zerlegt wird, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Anwendung von Salzsäure befindet sich alles Silber im Niederschlag und zwar theils als Schwefelsilber, theils als Chlorsilber; war die Zersetzung durch Salpetersäure bewirkt, so enthält der Niederschlag ebenfalls Schwefelsilber, aber auch in der Lösung findet sich Silber in beträchtlicher Menge.

Es schien von besonderem Interesse den Verlauf dieser Reactionen quantitativ zu verfolgen, da voraussichtlich beim Silberultramarin der Gang der Zersetzungserscheinungen nicht so wie bei Natriumultramarin durch die Nebenreactionen zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure verschleiert wird.

[1]) Diese Berichte X, 993.

Das Silberultramarin wurde bei 140° C. bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknet; dabei erlitt die lufttrockne Substanz einen Gewichtsverlust von 1.33 pCt. Bei stärkerem Erhitzen entweicht auch etwas Schwefel, weshalb das noch vorhandene Wasser durch Auffangen in einer gewogenen Chlorcalciumröhre bestimmt werden musste. Die Substanz wurde zu diesem Zweck im Luftstrom bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und scheint hierbei eine Zersetzung zu erleiden, da ihre Farbe aus Gelb zunächst in Hellgrün, dann in Fleischroth und schliesslich in Braun übergeht. Das bei den unten angegebenen Versuchen benutzte Silberultramarin war stets bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die dann noch in der Substanz enthaltene Wassermenge von 0.61 pCt. (Mittel aus 3 Versuchen), sowie der geringe Thonrückstand (0.81 pCt.) wurden bei der Berechnung in Abzug gebracht. — Aus den früher mitgetheilten Analysen, wozu noch einige neuere Bestimmungen kommen, berechnet sich die Zusammensetzung des von Wasser und Thonrückstand freien Silberultramarins im Mittel zu 48.66 pCt. Silber, 9.23 pCt. Aluminium, 4.81 pCt. Schwefel (im Ganzen) und 10.04 pCt. Silicium.

Nachdem zunächst festgestellt war, dass gefälltes Schwefelsilber mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, kein durch Ammoniak ausziehbares Chlorsilber bildet, wurde das Silberultramarin in gleicher Weise behandelt. Nach vollständiger Zersetzung wurde stark verdünnt, der schwarze Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und dann aus ihm durch mehrmalige Behandlung mit Ammoniak das Chlorsilber völlig ausgezogen und bestimmt. Jene Operationen mussten bei Abschluss des hellen Tageslichts geschehen. Eine abermalige Behandlung des schwarzen Rückstandes mit Salzsäure und Ammoniak konnten das Resultat nur um Zehntel eines Procents erhöhen. Durch Ammoniak ausziehbar wurden gefunden 32.09 und 32.62 pCt. Silber auf das angewandte Silberultramarin bezogen.

Bei der Zersetzung des letzteren durch kalte, verdünnte Salpetersäure gingen in Lösung 32.74 und 33.04 pCt. Silber. An Schwefel gebunden blieben hiernach zurück 16.57, 16.04 resp. 15.92, 15.62 pCt. Ag; im Mittel 16.04. Hiernach scheidet sich genau ein Drittel des gesammten Silbergehalts bei der Zersetzung des Silberultramarins durch Säuren als Schwefelsilber aus (berechnet 16.22), während zwei Drittel des Silbers (berechnet 32.44, gefunden im Mittel 32.62) als Chlorsilber im Niederschlag resp. als Silbernitrat in der Lösung zu finden sind.

Um Gewissheit zu erlangen, ob diese auffallende Gesetzmässigkeit kein Spiel des Zufalls ist (das verwendete Silberultramarin stammte von 2 verschiedenen Darstellungen aus demselben Marienberger Blau), wurde die ganze Arbeit noch einmal durchgeführt, aber mit einem Reinblau, welches mir von Seiten der Zeltner'schen Fabrik

in Nürnberg gütigst überlassen worden war. Das daraus dargestellte Silberultramarin wurde analysirt; sein Silbergehalt betrug 47.96; 48.02 pCt. Bei der Zersetzung durch kalte, verdünnte Salpetersäure gingen 30.96 und 31.28 pCt. Ag in Lösung, während im Rückstand durch directe Bestimmung 16.36 pCt. Ag als an Schwefel gebunden gefunden wurden; also wiederum $\frac{2}{3}$ resp. $\frac{1}{3}$ des gesammten Silbergehalts.

Ein Zufall ist somit im höchsten Grade unwahrscheinlich; absichtliches Erzielen eines atomistischen Verhältnisses zwischen Schwefel und Natrium im Ultramarinblau kann auch nicht vorliegen, da bei der Fabrikation beide Stoffe im Uebermaass zugesetzt und später wieder abgeröstet resp. ausgewaschen werden.

Aus den beschriebenen Reactionen geht also hervor, dass bei der Zersetzung des gelben Silberultramarins je 2 Atome des Silbers in anderer Weise gebunden auftreten, als das dritte Atom. Ob das als Ag_2S sich abscheidende Silber schon im Ultramarinmolekül an Schwefel gebunden war, und die beiden anderen Silberatome mit Sauerstoff in Verbindung standen, oder ob erst bei der Zersetzung der vielleicht an Aluminium gebundene Schwefel sich mit einem Theil des Silbers vereinigt, bleibt unentschieden.

Der bei der Zersetzung hinterlassene Rückstand enthält weit mehr Schwefel als in dem vorhandenen Schwefelsilber gebunden sein kann; ein Theil des Schwefels ist daher als solcher mit niedergeschlagen worden. Auffallend erscheint es, dass im Silberultramarin auf ein Atom des gesammten Schwefels genau drei Atome Silber enthalten sind, eine Formelaufstellung halte ich indess noch für verfrüht. —

Durch Erhitzen von Silberultramarin mit Haloidalkalien bis zum Schmelzen der letzteren entstehen meiner früheren Mittheilung[1]) zufolge Ultramarine der betreffenden Alkalimetalle unter Austritt sämmtlichen Silbers. Das mittelst Jodkalium erhaltene, blaue Kaliumultramarin wurde von mir analysirt; es ist äquivalent dem Silberultramarin zusammengesetzt. Ich werde bei einer anderen Gelegenheit darauf zurückkommen.

Bezüglich der Einwirkung kochender Chlornatriumlösung auf Silberultramarin hob ich hervor, dass alsbald Chlorsilber gebildet wird, die Reaction aber langsam vorzuschreiten scheint. Den Verlauf derselben habe ich quantitativ verfolgt und Silberultramarin mit concentrirter Kochsalzlösung in bedeutendem Ueberschuss am Rückflusskühler (bei Ausschluss des hellen Tageslichts) längere Zeit hindurch kochen lassen. Die Masse wurde bald gelbgrün, später dunkelgrün. Nach beendigtem Kochen wurde das gebildete Chlorsilber durch Ammoniak völlig extrahirt und bestimmt.

---

[1]) Diese Berichte X, 1846.

Bei dem ersten Versuch wurde das 14fache der theoretisch nöthigen Kochsalzmenge angewandt und 24 Stunden lang gekocht; als Chlorsilber ausziehbar waren alsdann 32.47 pCt. Ag (auf das angewandte Silberultramarin bezogen). Bei einem zweiten Versuche wurde statt der theoretischen sogar die 17fache Menge an NaCl angewandt und 36 Stunden gekocht; in ammoniakalische Lösung gingen 33.78 pCt. Ag. Zum dritten Versuche mit dem 12fachen der nöthigen Kochsalzmenge wurde 48 Stunden lang gekocht, aber nur 33.77 pCt. Silber waren in Chlorsilber umgewandelt worden. Während also 32.4 pCt. Ag mit Leichtigkeit aus der Ultramarinverbindung austreten, lässt sich durch weiteres, tagelanges 'Kochen nur noch eine geringe Menge Silber, offenbar einer tiefer greifenden Zersetzung zufolge, in Chlorsilber verwandeln.

Es steht hiernach fest, dass $\frac{2}{3}$ des im Silberultramarin enthaltenen Silbers leichter durch Natrium zu ersetzen sind, als das letzte Drittel [1]).

In Beziehung auf die bei der Zersetzung des Silber-Ultramarins durch Säuren erhaltenen Resultate lässt sich nun der Schluss ziehen, dass dasjenige Silberatom, welches sich bei der Zersetzung des Silberultramarins durch Säuren an Schwefel gebunden abscheidet, bei der Einwirkung der Chlornatriumlösung nicht herausgenommen wird, sondern an seinem Platz im Molekül bleibt, während die beiden anderen Silberatome durch Natrium ersetzt werden.

Das neu entstandene Produkt erwies sich unter dem Mikroskop bei 690facher Vergrösserung als ein homogenes Pulver aus meergrünen, durchsichtigen Körnern von unregelmässiger Gestalt. Es scheint demnach kein Gemenge, sondern im Wesentlichen ein einheitlicher Körper zu sein. Weitere Untersuchung wird lehren, ob wir es hier in der That mit einem Ultramarin zu thun haben, in welchem $\frac{2}{3}$ des einwerthigen Metalls durch Natrium und $\frac{1}{3}$ durch Silber gebildet sind.

Die Anwendung von KJ statt des NaCl zur Umwandlung des Silberultramarins erwies sich ungünstig, da durch Nebenprocesse viel metallisches Silber ausgeschieden wurde, und die Flüssigkeit eine stark alkalische Reaction annahm.

Der aus obigen Zersetzungserscheinungen sich ergebende Einblick in die Natur des Silberultramarins lässt sich auf das Natriumultra-

[1]) Die HH. de Forcrand und Balling (Bull. soc. chim. V. 30, p. 112), welche nach meinen Angaben bereitetes Silberultramarin mit Chloralkalien behandelten, ohne zu wissen, dass ich diese Reaction bereits ein Jahr früher angekündigt hatte, geben unter Anderem an, daſs Chlornatriumlösung drei Viertel des Silbers ausziehe, und dass wohl eine Gegenreaction den Process hindere. Ihre Silberbestimmungen passen indess — wenn kein Druckfehler vorliegt — weit eher auf meine Resultate.

marin, aus welchem jenes durch äquivalente Ersetzung des Na durch Ag entstanden ist, übertragen: 2 Atome Natrium sind in anderer Weise gebunden, als das dritte[1]); doch kann ein solcher Rückschluss erst dann vollkommene Beweiskraft erlangen, wenn festgestellt ist, dass bei dem Uebergang des Natriumultramarins in die Silberverbindung keine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattgefunden hat.

Aus der Constanz des Silbergehalts und der Atomverhältnisse der Zersetzungsprodukte folgt die Ueberzeugung, dass das gesammte Silber zur eigentlichen Ultramarinverbindung gehört, und nicht etwa Silbersilicate in wechselnder Menge beigemischt sind. Hierdurch bestätigt sich die schon früher R. Hoffmann ausgesprochene Ansicht, das reinste, bis jetzt darstellbare Ultramarin der sog. kieselarmen Reihe könne keine der „idealen" Ultramarinverbindung beigemengten, fremden Stoffe in erheblicher Quantität enthalten. Während man nach den Angaben einiger neuerer Autoren, dass grosse Mengen von Silicaten der reinen Ultramarinverbindung beigemischt seien, hoffen durfte, durch Verbesserung der Fabrikation zu einem weit farbekräftigeren Ultramarin zu gelangen, scheint aus obigen Untersuchungen hervorzugehen, dass die Fabrikation hinsichtlich der Farbintensität des sog. kieselarmen Ultramarins bereits nahe an ihrem Höhepunkt angelangt ist. —

Die Reactionsprodukte des Silberultramarins beabsichtige ich noch weiterhin zu untersuchen.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechn.

20. A. Horstmann: Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd. II.[2])

(Eingegangen am 10. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine früher ausgesprochene Absicht, die Untersuchung über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd und Wasserstoff durch eingehende Beobachtungen über die Wirkung eines Kohlensäurezusatzes zu den verbrennenden Gasgemischen fortzusetzen, habe ich ausgeführt. Ich erlaube mir im Folgenden der Gesellschaft von den erlangten Resultaten auszüglich Mittheilung zu machen, wegen der Details der Untersuchung auf die ausführliche Abhandlung verweisend.

1) Wenn Kohlensäure in wechselnder Menge zu Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unzureichendem Sauerstoff hinzu-

[1]) Die von den HH. R. Hoffmann, A. Lehmann und Rud. Rickmann vor Kurzem aufgestellten, unter sich wesentlich differirenden Ultramarinformeln stimmen nicht mit obigen Resultaten überein, insofern die Zahl der Natriumatome in jenen Formeln nicht durch 3 theilbar ist: man müsste denn die ganzen Formeln verdreifachen.

[2]) Vergl. diese Berichte X, 1626. Ausführl. Ann. Ch. Ph. 190, 228.

gesetzt wird, so verbrennt stets weniger Kohlenoxyd und entsprechend mehr Wasserstoff, als bei Parallelversuchen ohne Kohlensäurezusatz. Wenn der Gehalt der angewendeten Mischung an Kohlenoxyd nicht zu gross ist, so kann dasselbe durch genügende Kohlensäuremengen vollständig vor Verbrennung geschützt werden, und unter Umständen wird die Menge des vorhandenen Kohlenoxyds vermehrt statt vermindert, indem ein Theil der zugesetzten Kohlensäure reducirt wird.

2) Bei Versuchen ohne Kohlenoxyd, mit Gemischen die neben Kohlensäure nur Wasserstoff mit unzureichendem Sauerstoff enthalten, wird stets ein Theil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reducirt. Das durch die plötzliche Verbrennung erzeugte Gasgemisch besteht demnach auch in diesem Falle aus den vier Gasen: Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd.

3) Die Mengenverhältnisse dieser Gase zueinander lassen keinerlei Bevorzugung rationaler Werthe und keine sprungweise Aenderung, bei dem Wechsel der Zusammensetzung der ursprünglichen Gasmischungen, erkennen. Auf diesen Punkt wurde übrigens bei der Auswahl der angewendeten Gasmischungen keine Rücksicht mehr genommen, weil derselbe nach den früheren Versuchen als erledigt gelten kann[1]).

4) Das Hauptaugenmerk der Untersuchung war auf die Frage gerichtet, ob die Zusammensetzung der resultirenden Gasmischungen durch dasselbe Gesetz dargestellt werden kann, wie bei den früheren Versuchen ohne Kohlensäurezusatz. Es fand sich dort mit befriedigender Annäherung das Verhältniss von Wasserdampf zu Kohlensäure gleich dem Verhältniss von Wasserstoff zu Kohlenoxyd, letzteres multiplicirt mit einem „Affinitätscoefficienten“, welcher unabhängig von dem Verhältniss der brennbaren Gase vor der Verbrennung, aber veränderlich mit der relativen Menge des Sauerstoffs war. Um zu erkennen, ob dasselbe Gesetz für die Versuche mit Kohlensäurezusatz gilt, hat man nur auch für diese Versuche die „Affinitätscoefficienten“, als Quotienten jener beiden Verhältnisse, zu berechnen und mit den früher erhaltenen Werthen zu vergleichen. Diese früheren Werthe des Affinitätscoefficienten, ergänzt durch einige neue Versuche ohne Kohlensäurezusatz, wurden zu diesem Zweck durch graphische Darstellung in eine Curve zusammengefasst. Die folgende kleine Tabelle giebt nach dieser Curve ein Bild der Abhängigkeit, welche nach den Versuchen ohne Kohlensäure zwischen dem Affinitätscoefficienten und der relativen Sauerstoffmenge besteht. Als Maass für die Sauerstoffmenge ist angegeben, wie viel von der Gesammtmenge der brennbaren Gase durch dieselbe verbrannt wird.

[1]) Vergl. E. v. Meyer J. pr. Ch. [2] 18, 290.

Von 100 Vol. H + CO verbrennen	Affinitätscoeff. (ohne CO_2)	Von 100 Vol. H + CO verbrennen	Affinitätscoeff. (ohne CO_2)
15	2.68	45	6.12
20	3.80	50	5.88
25	4.83	55	5.64
30	5.65	60	5.38
35	6.16	65	5.11
40	6.35	70	4.85.

5) Um mit den Mittelwerthen dieser Tabelle die Affinitätscoefficienten der Versuche mit Kohlensäurezusatz vergleichen zu können, muss man Rücksicht darauf nehmen, dass der Affinitätscoefficient durch Zusatz eines fremden Gases beeinflusst werden kann. Besondere Versuche haben schon früher gezeigt, dass derselbe z. B. durch Stickstoffzusatz verändert wird und zwar in derselben Weise wie durch eine gleich grosse Vermehrung des Wasserstoffs oder Kohlenoxyds. Der Affinitätscoefficient bleibt, mit andern Worten, unverändert, wenn ein Theil der unverbrannten brennbaren Gase durch ein Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie Stickstoff, ersetzt wird.

Die jetzigen Versuche lehren nun, dass etwas Aehnliches auch für Kohlensäurezusatz gilt. Der Affinititätscoefficient wird dadurch verändert, so als ob der Ueberschuss der brennbaren Gase grösser, die relative Sauerstoffmenge kleiner würde. War z. B. in einer bestimmten Mischung ohne Kohlensäurezusatz die Sauerstoffmenge hinreichend, um etwa die Hälfte der brennbaren Gase zu verbrennen und, dem entsprechend, der Affinitätscoefficient ungefähr 5.8, so wurde derselbe durch steigenden Kohlensäurezusatz anfangs etwas vergrössert und darauf immer mehr herabgedrückt, wie es für abnehmenden Sauerstoffgehalt ohne Kohlensäure nach der Tabelle hätte sein müssen.

6) Der Einfluss der Kohlensäure ist aber demjenigen des Stickstoffs nur ähnlich, nicht gleich. Directe Versuche haben gezeigt, dass man den Ueberschuss der brennbaren Gase ohne Aenderung des Affinitätscoefficienten nicht theilweise durch Kohlensäure ersetzen kann. Ein Volum Kohlensäure übt einen grösseren Einfluss aus, als ein gleiches Volum Stickstoff oder Wasserstoff und Kohlenoxyd. Diese Erfahrung spricht zu Gunsten der früher aufgestellten Vermuthung, dass der Affinitätscoefficient nicht unmittelbar von der relativen Sauerstoffmenge abhängt, sondern von der Verbrennungstemperatur, und von allen andern Umständen nur soweit, als sie auf die Verbrennungstemperatur von Einfluss sind. Danach kann Wasserstoff oder Kohlenoxyd mit Stickstoff ohne Aenderung des Affinitätscoefficienten vertauscht werden, weil diese Gase nahezu gleich grosse specifische Wärme haben. Die

spec. Wärme der Kohlensäure aber ist um die Hälfte grösser, und darum müssten, nach jener Vermuthung, zwei Volume Kohlensäure auf den Affinitätscoefficienten denselben Einfluss haben wie drei Volume jener andern Gase. Berücksichtigt man den Kohlensäurezusatz in dieser Weise, so ergiebt sich, dass die gefundenen Affinitätscoefficienten von den Mittelwerthen der Tabelle und der entsprechenden Curve zwar nicht allzuweit entfernt sind, aber die Differenz hat für alle den gleichen Sinn, so als ob bei allen Versuchen mit Kohlensäurezusatz die relative Sauerstoffmenge, resp. die Verbrennungstemperatur noch durch einen weiteren Umstand herabgedrückt würde.

7) Der Kohlensäurezusatz muss nun in der That noch in eben diesem Sinne auf die Verbrennungstemperatur dadurch einwirken, dass derselbe, wie erwähnt, die Menge des verbrennenden Kohlenoxyds zu Gunsten des Wasserstoffs vermindert. Denn die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds ist grösser als die des Wasserstoffs. Dieser Umstand muss, nach der ausgesprochenen Vermuthung, auf den Affinitätscoefficienten denselben Einfluss haben, wie der Zusatz einer weiteren Menge Wasserstoff oder Kohlensäure, so gross, dass sie die in Wirklichkeit weniger entwickelte Wärmemenge gerade zu ihrer Erwärmung auf die Verbrennungstemperatur verbrauchen würde. Diese Gasmenge lässt sich, nachdem das Versuchsresultat bekannt ist, mit Hülfe der Bunsen'schen Bestimmungen der Verbrennungstemperaturen hinreichend genau ermitteln, um den Einfluss des Kohlensäurezusatzes auch nach dieser Richtung berücksichtigen zu können. Dadurch werden die bei Kohlensäurezusatz gefundenen Affinitätscoefficienten sowohl untereinander als auch mit den Mittelwerthen der obigen Tabelle, resp. mit der entsprechenden Curve, welche das Ergebniss der Versuche ohne Kohlensäurezusatz zusammenfassen, in sehr befriedigende Uebereinstimmung gebracht. Die kleinsten Werthe, die kleiner als die früher beobachteten sind, schliessen sich der Curve fortsetzend an. In der ausführlichen Abhandlung wird dies durch graphische Darstellung überzeugend dargethan.

8) Diese Uebereinstimmung macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass einmal die vorausgesetzte Abhängigkeit des Affinitätscoefficienten allein von der Verbrennungstemperatur der Wahrheit nahe kommt, und ferner, dass die Zusammensetzung der Gasmischungen, welche durch die plötzliche Verbrennung entstehen, dem oben ausgesprochenen Proportionalitätsgesetz auch bei den Versuchen mit Kohlensäurezusatz wirklich entspricht. Für einen Theil dieser Versuche, für welche man den Einfluss des Kohlensäurezusatzes auf die Wärmeentwickelung vernachlässigen kann, lässt sich letztere Folgerung dadurch verificiren, dass man nach jenem Gesetze, mit Hülfe der

Mittelwerthe der Affinitätscoefficienten nach der Curve, das Ergebniss der Verbrennung aus der Zusammensetzung der Gasmischungen vor der Entzündung vorausberechnet. Diese Rehnung stimmt für alle jene Versuche vollständig befriedigend mit der Beobachtung. Dabei variiren die relativen Mengen der Bestandtheile der resultirenden Gasmischungen in viel weiteren Grenzen als früher, um mehr als das 200fache ihres Betrages.

9) Diejenigen Versuche, bei welchen Kohlensäure reducirt, statt Kohlenoxyd verbrannt wird, machen keinerlei Ausnahme hinsichtlich der guten Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Die Reduction findet nirgends statt, wo sie nicht von dem Gesetze verlangt oder gestattet wird. Der Endzustand, welcher durch die plötzliche Verbrennung herbeigeführt wird, zeigt sich demnach von einem und demselben Gesetze beherrscht, ob Kohlenoxyd durch Verbrennung verschwindet oder durch Reduction entsteht, obgleich derselbe in diesen beiden Fällen von verschiedenen Anfangszuständen durch gewissermaassen entgegengesetzte Vorgänge sich herstellt. Daraus folgt, dass dieser Endzustand, trotz der kurzen Dauer der Reaction, einem chemischen Gleichgewicht entspricht.

10) Da sich die Versuche mit Kohlensäurezusatz dem aufgestellten Gleichgewichtsgesetze vollständig unterordnen, so darf man das Gleiche auch für Wasserdampf, welchem jenes Gesetz einen ganz analogen Einfluss zuweist, annehmen. Meine früheren Versuche mit feuchten Gasen unterstützen diese Annahme, so weit sie reichen. Ich schliesse daher, dass überall bei ähnlichen Versuchen durch die plötzliche Verbrennung die vier Gase Wasserdampf, Kohlensäure, Wasserstoff und Kohlenoxyd nebeneinander entstehen, in einem Gleichgewichtszustande, welcher stets von demselben Gesetze beherrscht wird, ob jene Gase schon in der ursprünglichen Mischung vorhanden sind oder nicht, ob sie durch die Verbrennung selbst entstehen, oder durch gegenseitige Einwirkungen während der Verbrennung. Die Verbrennung erscheint danach als ein mehr nebensächlicher Vorgang, durch welchen nur die Vorbedingung für die eigentlich in Betracht kommenden Reactionen hergestellt wird. Das chemische Gleichgewicht aber wird herbeigeführt durch die beiden reciproken Umsetzungen zwischen Kohlensäure und Wasserstoff einerseits, Wasserdampf und Kohlenoxyd andererseits, welche sich bei den hohen, durch die Verbrennung erzeugten Temperaturen vollziehen können. Das chem. Gleichgewicht ist erreicht, wenn das Verhältniss des Wasserdampfs zur Kohlensäure gleich ist dem Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd, letzteres multiplicirt mit dem Affinitätscoefficienten, welcher wahrscheinlich allein von der Temperatur abhängig ist.

11) Bei den angestellten Versuchen ist der Einfluss der Temperatur jedenfalls sehr complicirter Art. Da bei der Verbrennungstemperatur meist ein Theil der Kohlensäure und des Wasserdampfes dissociirt ist, so kann sich diejenige Zusammensetzung der Gasmischung, welche nach der Abkühlung gefunden wird, erst bei sinkender Temperatur endgültig herstellen, und während die Temperatur sinkt, ändern sich wieder die Bedingungen des Gleichgewichtes. Jene Zusammensetzung wird desshalb einem Gleichgewicht entsprechen für einen unbekannten Mittelwerth zwischen der Verbrennungstemperatur, die mit der Zusammensetzung der Gasmischung vor der Verbrennung wechselt, und der überall gleichen unteren Temperaturgrenze, bei welcher eben noch gegenseitige Einwirkung der betheiligten Gase möglich ist. Man kann darnach aus den Versuchen die Art des Zusammenhanges zwischen dem Affinitätscoefficienten und der Temperatur nicht näher bestimmen. Theoretische Betrachtungen verlangen, dass der Affinitätscoefficient mit steigender Temperatur zunehmen soll. Die Beobachtung bestätigt dies jedoch nur bei Versuchen mit niedrigeren Verbrennungstemperaturen. Wahrscheinlich greift bei höheren Verbrennungstemperaturen die Dissociation störend ein.

12) Die Zahlenwerthe des Affinitätscoefficienten, welche sich bei den früheren Versuchen zwischen 4 und 7 etwa bewegten, können nach den neuen Versuchen für niedrige Temperaturen noch beträchtlich kleiner werden, für die niedrigsten sogar kleiner als 1. Dies bedeutet, dass, umgekehrt wie bei hohen Temperaturen, die Affinität des Sauerstoffs zu Kohlenoxyd grösser ist als zu Wasserstoff. Es erinnert diese Thatsache daran, dass nach E. v. Meyer[1]) bei der durch Platinmohr vermittelten, langsamen Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls relativ mehr Kohlenoxyd verbrennt als Wasserstoff.

Heidelberg, im Januar 1879.

---

21. E. Lippmann und J. Hawliczek: Ueber das Eikosylen[2]), ein Derivat des Braunkohlenparaffins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Handelsakademie.]

(Eingegangen am 27. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Hofstädter[3]), Philipuzzi[4]) und Anderen über Paraffine verschiedenen Ursprungs ergaben, dass diese complexe Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe darstellen. Ein Paraffin von bestimmtem Schmelzpunkte konnte leicht durch fractionirte

[1]) J. pr. Ch. [2], 13, 151.

[2]) Die erste Mittheilung hierüber wurde im März v. J. in einem versiegelten Schreiben der kais. Akad. der Wissensch. übergeben.

[3]) Wien. Akad. Ber. 13. [4]) Wien. Akad. Ber. 17.

Krystallisation in Portionen von verschiedenem Schmelzpunkte zerlegt werden. Die Richtigkeit dieser Thatsache konnten wir ebenfalls im Laufe dieser Untersuchung constatiren. Man war verschiedener Ansicht über die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe. Schrötter, Dumas etc. hielten die Paraffine für Gemenge von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, während Anderson[1]) der Ansicht war, es wären Gemenge von C_nH_{2n} und C_nH_{2n+2}; Reichenbach[2]) nahm an, es gäbe nur eine Sorte von Paraffin, und die Eigenschaften desselben würden durch nicht zu beseitigende Verunreinigungen modificirt.

Thorpe und Young[3]) ist es 1871 durch Vereinigung von Wärme und Druck gelungen, festes Paraffin in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zu spalten.

Bolley hat vor längerer Zeit durch Chloriren von Bonner Paraffin Derivate dargestellt C_5H_9Cl, $C_5H_8Cl_2$ etc., welche zur Formel C_5H_{10} führen. Abgesehen von der geringen Reinheit der Chloride war a priori das geringe Molekulargewicht unwahrscheinlich. Eine Wiederaufnahme der Versuche, durch Einwirkung von Chlor auf Paraffin gechlorte Derivate darzustellen, erschien um so wünschenswerther, als hierdurch das Molekulargewicht eines der Paraffine bestimmt werden könnte.

Bevor wir jedoch hier auf die Details der Untersuchung weiter eingehen, wird es nützlich sein, zu constatiren, dass beinahe sämmtliche im Handel vorkommende Paraffine sauerstoffhaltig sind. Ozokeritparaffin von Wagemann (Schmelzp. 63° C.), welches wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt war, zeigte folgende Zusammensetzung: C 84.48, H 14.30.

Zur Entziehung des Sauerstoffes wurde dasselbe mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre bei 250° C. erhitzt. Das dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Paraffin erwies sich jetzt als sauerstofffrei:

	I.	II.	III.
C	85.14	85.56	85.62
H	14.62	14.23	14.25
	99.76	99.79	99.87.

Bevor wir das aus der Fabrik von E. Müller in Halle bezogene Material (Braunkohlenparaffin) weiter verarbeiteten, wurde es wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei zeigte der im Lösungsmittel unlösliche Theil den Schmelzpunkt 37° C. Durch wiederholte Behandlung mit Natrium in der Wärme wurde Sauerstoff entzogen, der Schmelzpunkt nicht geändert.

0.2036 g Substanz gaben 0.6368 g CO_2 und 0.2690 g H_2O, entsprechend 85.30 pCt. C und 14.68 pCt. H.

---

[1]) Jahresber. 1857.
[2]) J. pr. Chemie 78.
[3]) Diese Berichte V.

Chlorirung: Die Gewichtsverhältnisse, welche von Phosphorpentachlorid und Paraffin angewendet wurden, waren 2 Theile Phosphorpentachlorid und 1 Theil Paraffin. Paraffin und Phosphorpentachlorid können nicht auf 215° C. erhitzt werden, ohne dass Verkohlung eintritt. Anfangs, als mit zugeschmolzenem Rohre gearbeitet wurde, verdünnte man das Paraffin mit Tetrachlorkohlenstoff, setzte die nöthige Menge Chlorphosphor hinzu und erhitzte einige Zeit auf die oben angegebene Temperatur. Das Paraffin löst sich im Tetrachlorkohlenstoff. Das Phosphorpentachlorid spaltet sich in Phosphortrichlorid und Chlor. Beim Oeffnen der Röhren war stets starker Druck von Salzsäuregas vorhanden.

Um jedoch grössere Mengen Paraffin verarbeiten zu können, wurde ein Ballon mit sehr weitem, aber kurzem Hals mit einem dreifach durchbohrten Kork versehen. Durch die weite Bohrung mündete eine weite Glasröhre, welche durch einen weiten Kautschukschlauch mit einem Kolben, in welchem sich Phosphorpentachlorid in abgewogener Menge befand, in Verbindung stand.

Durch die zweite Bohrung ging ein Thermometer, um die Temperatur einzuhalten, endlich ermöglichte die dritte Bohrung die Verbindung mit einem abwärts gehenden Kühler.

Nachdem das Paraffin auf 170° C. erhitzt war, konnte leicht Phosphorpentachlorid nach Belieben eingetragen werden. Das entstandene Phosphortrichlorid konnte bei dieser Anordnung leicht wieder gewonnen werden. Nur zum Schlusse einer Operation wurde auf 200° C. erhitzt. Dieser Apparat gestattet die Verarbeitung von 200 g Paraffin bei hinreichender Grösse des Ballons. Der Balloninhalt war nach Beendigung der Operation flüssig und mehr oder weniger braun gefärbt. Er wurde am Wasserbade einige Zeit noch erhitzt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, auf —15° C. abgekühlt, um etwa noch vorhandenes Paraffin herauszuschaffen, endlich durch ein auf —15° C. erkältetes Filter filtrirt. Das so gereinigte Chlorid erwies sich durch die Analysen als ein Gemenge verschiedener Chloride. Selbst im Vacuum konnte es nur unter theilweiser Salzsäureabspaltung destillirt werden. Es konnte auf diese Weise ein bei 225—230° C. siedendes Oel erhalten werden, welches als $C_{20}H_{39}Cl$ anzusehen ist, obgleich es mit einem noch mehr Chlor enthaltenden Körper verunreinigt erscheint. Die Destillation im luftverdünnten Raume ging unter heftigem Stossen vor sich, welches weder durch Einlegen von Kohlenstäbchen, Glas, noch Platinabfällen gehoben werden konnte.

Die Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{39}Cl$
C	75.91	—	76.31
H	11.90	—	12.40
Cl	12.58	12.57	11.28.

Dieses Chlorid war also durch Salzsäureabspaltung aus dem vorhergehenden $C_{20}H_{40}Cl_2$ entstanden. Durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck verlor es grösstentheils seinen Chlorgehalt in der Form von Salzsäure.

$$C_{20}H_{39}Cl = C_{20}H_{38} + HCl.$$

Durch wiederholtes Fractioniren und Rectificiren dieses Chlorides über Natrium konnte neben niedriger und höher siedenden Fractionen von unbestimmtem Siedepunkt eine farblose Flüssigkeit erhalten werden vom Siedepunkt 314—315° C. (uncorr.), für welchen Kohlenwasserstoff ich den Namen Eikosylen (*εικοσι*) vorschlage. Die Analysen dieses Körpers ergaben, dass er noch sauerstoffhaltig war:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}$.
C	85.76	85.35	86.33
H	13.19	13.44	13.67
	98.95	98.79	100.00.

Durch wiederholtes Erhitzen mit Natrium im zugeschmolzenen Rohre konnte der Sauerstoff entzogen werden:

	Berechnet für $C_{20}H_{38}$	Gefunden	
C	86.33	86.30	86.33
H	13.67	13.35	13.43.

Eine Dichtebestimmung, ausgeführt im Piknometer bei 24°C., ergab D = 0.8181.

Die Dampfdichtebestimmungen des Eikosylens, beim Siedepunkt des Schwefels nach der Methode von V. Meyer ausgeführt, ergaben, dass bei 440° C. totale Zersetzung eintritt.

Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{38}$
3.64	9.65
3.70	— .

Besondere Versuche mit mehr Substanz in evacuirten Röhren lehrten, dass bei 440° C. reichliche Mengen von Grubengas und Homologen sich bilden. Da die Dampfdichte in diesem Falle keine Stütze für die Bestimmung des Molekulargewichtes bilden konnte, so wurden Brom- und Chlorderivate dargestellt, deren Analysen dann für diesen Zweck entscheidend angesehen werden mussten.

Das Eikosylen zeigt die Eigenschaften eines Olefins, verbindet sich mit Heftigkeit mit den Halogenen.

Chlorverbindung: In mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnten Kohlenwasserstoff wurde ein sehr langsamer Chlorstrom geleitet. Das Gas wurde ohne Salzsäureentwicklung absorbirt. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs, welcher nur zur Mässigung der Einwirkung angewendet wurde, bleibt ein schweres, hellgelbes Oel zurück, welches, unter der Luftpumpe getrocknet, der Analyse unterworfen wurde:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}Cl_2$
C	68.59	68.57	68.76
H	10.99	11.03	10.83
Cl	20.28	20.28	20.34.

Die Bestimmung der Dichte des Eikosylenchlorids, im Piknometer bei 24° C. ausgeführt, ergab D = 1.013.

Bromverbindung: Zur Darstellung der Bromverbindung wurde Brom dem mit Aether verdünnten Kohlenwasserstoff so lange zugefügt, als noch ersteres verschwand. Der Aether hinterlässt, im Wasserbad verdunstet, ein gelbes, schweres Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{38}Br_2$:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{38}Br_2$
C	54.92	54.40	54.79
H	8.59	8.66	8.67
Br	36.32	36.52	36.52.

Fasst man sämmtliche erhaltene Resultate zusammen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass eine dem Eikosylen entsprechende Wasserstoffverbindung $C_{20}H_{42}$[1]) mit zum Theil noch höher siedenden Kohlenwasserstoffen gemengt, das Braunkohlenparaffin zusammensetzt, und dann würde sich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids folgendermassen erklären lassen:

$$C_{20}H_{42} + 2PCl_5 = 2PCl_3 + 2HCl + C_{20}H_{40}Cl_2$$
$$C_{20}H_{40}Cl_2 = C_{20}H_{39}Cl + HCl$$
$$C_{20}H_{39}Cl = C_{20}H_{38} + HCl.$$

Das Eikosylen wäre homolog mit dem Cetylen $C_{16}H_{30}$[2]), als ein hohes Glied der Acetylenreihe anzusehen. Auch dieser letztere Kohlenwasserstoff verbindet sich mit 2 Br, anstatt mit vier.

Es war nun nicht ohne Interesse, andere Paraffine auch auf diesen Kohlenwasserstoff zu verarbeiten. Vergleichende Versuche lehrten, dass das Braunkohlenparaffin vom Schmelzpunkt 60° C. eine Menge nicht constant siedender Destillate liefert, wenn die correspondirenden Chloride wiederholt fractionirt werden. Auch ist der Siedepunkt der Destillate ein weit niedrigerer, bei 300° C. war beinahe Alles übergegangen. Günstiger gestalteten sich die Verhältnisse beim Ozokeritparaffin (Schmelzpunkt 63). Durch Erhitzen von 1 Gewichtsth. Paraffin mit 4 Gewichtsth. Phosphorpentachlorid wurden zunächst Gemenge von Chloriden erhalten und diese wieder mit Natrium fractionirt. Das so erhaltene Gemenge von Kohlenwasserstoffen gab eine zwischen 310—318 siedende Fraction, die in die Chlorverbindung $C_{20}H_{38}Cl_2$ übergeführt wurde.

Ihre Analyse bestätigte ihre Identität mit dem oben erwähnten Chlorid, woraus sich ergiebt, dass der Ozokerit ähnlich dem Braunkohlenparaffin ebenfalls Eikosylen, wenn auch nur in viel geringerer Menge, liefert.

---

[1]) Anderson hat bereits, Jahresber. 1857, die Ansicht ausgesprochen, dass seinen Analysen gemäss, die englischen Paraffine als Gemenge von $C_{40}H_{42}$ (C = 6) mit höher siedenden Kohlenwasserstoffen zu betrachten seien.

[2]) Chydenius, Compt. rend., B. 4.

22. E. Lippmann und W. Strecker: Ueber das Amylidenanilin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Handelsakademie in Wien.]
(Eingegangen am 27. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass Aldehyde mit Aminbasen unter Wasserbildung Condensationsprodukte bilden, hat wohl Schiff[1]) zuerst gezeigt. In einer ausführlichen Abhandlung, deren Fortsetzung erst jüngst[2]) erschienen, beschreibt er eine grosse Anzahl solcher Aminbasen.

Aus Anilin und Acetaldehyd gelang es ihm, Aethylidendiphenamin, Diäthylidendiphenamin darzustellen, je nachdem er verschiedene Mengen von Anilin und Aldehyd anwendete. Valeraldehyd wirkte auf Anilin wasserentziehend ein; zur Vervollständigung der Reaction erwärmte Schiff auf 100° C. Er erhielt so das „Diamylidendiphenamin

$$\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2,$$

ein bitter schmeckendes, gelbes Oel, welches sich weder mit Säuren, noch mit Platinchlorid verbindet".

Als wir im Laufe dieses Winters 1 Molekül Anilin in die aequivalente Menge Valeraldehyd (Siedep. 93° C.) eintropfen liessen, bemerkten wir sofort Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Wasser. Nach 12 Stunden war die dickflüssige Masse zu einem festen, krystallinischen Magma erstarrt, welches von Wasser und einem braunen Oel durchtränkt war. Zum Behufe der Reinigung wurde dieses zerkleinert, ausgedrückt, mit Aether so lange gewaschen, bis der Aether farblos ablief, und die Krystalle Glasglanz zeigten. Dieselben wurden aus heissem Aether umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 97° C, wobei sie sich unter Zersetzung gelb färben. Das letztere tritt auch ein, wenn dieselben sehr lange dem Zutritt feuchter Luft ausgesetzt sind. Die Krystalle sind gegen Chlorkalklösung indifferent, sowie sie mit Wasser erhitzt werden, tritt lebhafte Anilinreaction ein.

Die Base krystallisirt schiefprismatisch. Prof. Ditscheiner war so freundlich, Folgendes über die Messung der Krystalle mitzutheilen:

Krystallform: Schiefprismatisch:

$$a:b:c = 0.5602:1:0.4972,\ ac = 69^\circ\ 27'.$$

Beobachtungsflächen: 001, 010, 110, 111.

	Beobachtet	Berechnet
111 . 111 =	46° 31′	46° 40′
111 . 010 =	66 40	*
110 . 010 =	61 20	*
110 . 110 =	57 9	57 20
110 . 111 =	47 38	*
110 . 001 =	54 30	54 16
010 . 001 =	90 0	90 0.

[1]) Schiff, Ann. Ch. Pharm. Suppl. III.

[2]) Diese Berichte XI, Heft 8.

Flächen gut spiegelnd mit alleiniger Ausnahme von 0 0 1, welche klein und gekrümmt erscheint.

Die Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden		Berechnet für: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}N$
C	81.85	81.35	81.98
H	9.31	9.23	9.32
N	9.02	8.93	8.69.

Demnach wäre die Substanz als eine tertiäre Base, als ein Anilin zu betrachten, in dem die beiden Wasserstoffe durch den Rest des Aldehyds C_5H_{10} ersetzt sind. Sie konnte aber auch ein Polymeres sein!

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das salzsaure Salz dargestellt. Verdünnte Säure wirkt in der Kälte theilweise ein, will man

Fig. 1.

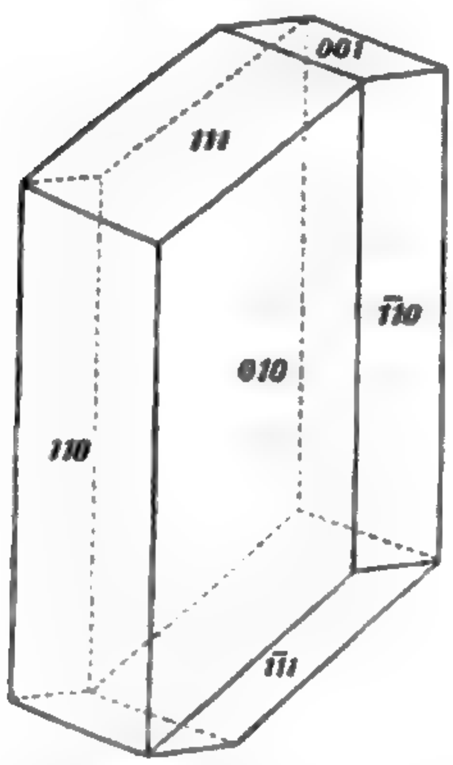
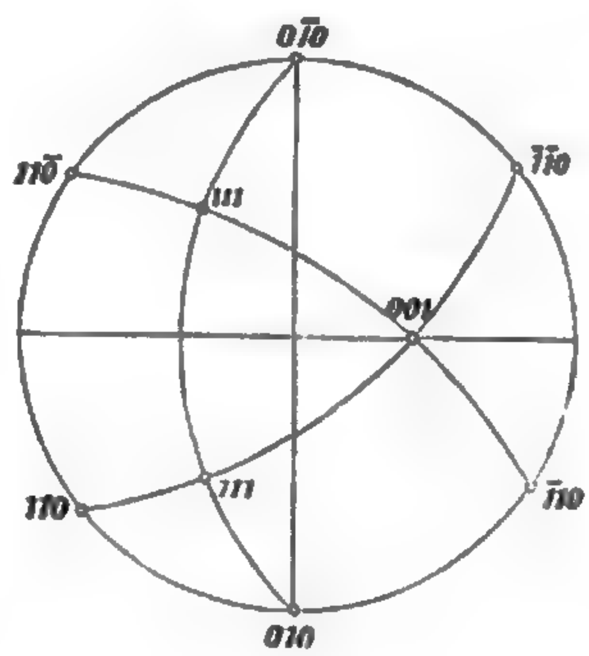


Fig. 2.



aber eindampfen, so wird, wie oben bereits mitgetheilt, durch Wärme schon die Base zersetzt.

Concentrirte Säure hingegen löst die Base, innerhalb kurzer Zeit fällt ein weisser, körnigkrystallinischer Niederschlag, der als das Chlorhydrat des Amylidenanilins zu betrachten ist. Besser verfährt man, wenn die Salzsäure auf 0° C. gekühlt wird. Man trägt dann die Base langsam ein, und nun trennt man die Lösung von etwaigen, in Salzsäure nicht löslichen Verunreinigungen durch Filtration über Glaswolle.

Das Filtrat krystallisirt bald. Die Krystallmasse wird auf ein Filter mit Glaswolle gebracht und mit Salzsäure so lange gewaschen, als das Filtrat gelblich abläuft, dann über Aetzkalk längere Zeit getrocknet. Trotzdem erhielt das Salz noch etwas freie Salzsäure:

	Gefunden		Theorie für $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}NHCl$
C	66.32	—	66.83
H	8.50	—	8.10
Cl	18.18	18.24	17.97
N	7.44	—	7.09

Das Chlorhydrat in Alkohol gelöst, mit Platinchlorid versetzt, giebt ein Platindoppelsalz, welches in Wasser schwer löslich ist, die Fleischfarbe des Schwefelmangans zeigt und folgende Resultate lieferte:

	Gefunden		Theorie für $\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{10}\end{matrix}>NHCl\right)_2 + PtCl_4$
Pt	26.5	26.4	26.8

Das Amylidenanilin ist das erste Beispiel einer neuen Reihe tertiärer Basen, wo in einem Molekül Amin beide H durch den Aldehydrest vertreten erscheinen. Das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers, sowie die Darstellung anderer Homologen soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

---

23. E. Lippmann u. W. Strecker: Ueber Nitrocuminol und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Handelsakademie.]

(Eingegangen am 27. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitrirung des Bittermandelöls entstehen zwei isomere Nitroverbindungen $C_6H_4(NO_2)CHO$ und ein Isomeres, $C_6H_5C(NO_2)O$, wie dies vor einiger Zeit von einem von uns [1]) gezeigt wurde. Die letztere Verbindung, das Nitrobenzoyl, gab bei der Oxydation Benzoësäure und Salpetersäure.

Bei Nitrirung des Cuminaldehyds konnte vielleicht eine analoge Nitroverbindung erhalten werden, in der die Nitrogruppe in eine Seitenkette eingetreten war.

Da die Nitroverbindung dieses Aldehyds nicht bekannt ist, so wurde zunächst dieser nitrirt.

Wir gingen zunächst an die Darstellung von reinem Cuminol. Käuflicher Aldehyd wurde mit primärem Natriumsulfit geschüttelt, der erhaltene Krystallbrei ausgepresst, mit Aether gewaschen und durch Soda zersetzt. Man extrahirt mit Aether; das reine Cuminol siedet bei 217° C. (cor. 222° C.); 0.2403 g Substanz gaben 0.712 g CO_2 und 0.175 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\COH\end{matrix}$
C	80.31	81.08
H	8.08	8.11.

Nitrocuminol.

Das so gereinigte Cuminol wurde unter Kühlung in die zwanzigfache Menge eines Gemisches von 2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure eintropfen gelassen. Nach vollendeter Reaction wird der Kolbeninhalt mit viel Wasser, schliesslich mit Sodalösung ge-

[1]) Sitz.-Ber. d. Akad. in Wien, 74. Bd., II. Abth., Oct.-Heft.

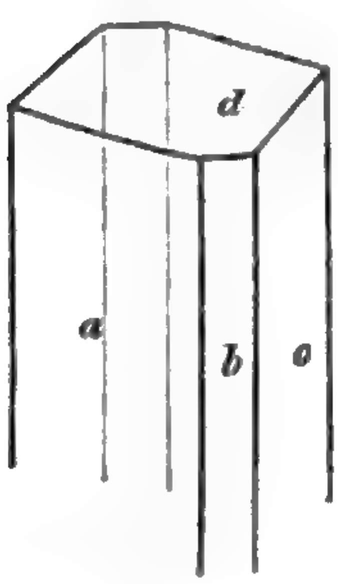
waschen. Hierbei scheidet sich ein mit Oel durchtränkter Krystallbrei aus. Letzterer wird durch Waschen mit Alkohol von dem Oele getrennt. Das Oel stellt, wie weitere Versuche darthun sollen, einen isomeren Nitrocuminaldehyd dar. Schliesslich schüttelt man unter Erwärmung die Krystalle mit einer Lösung von primärem Natriumsulfit, wobei die Krystalle eine Doppelverbindung eingehen, während das Oel zurückbleibt. Durch Schütteln mit Aether kann dann das Oel vollständig getrennt werden.

Das Nitrocuminol stellt schwefelgelbe, bei 54° C. schmelzende Krystalle dar. Sie beharren, einmal geschmolzen, längere Zeit in diesem Zustande und kehren, durch einen Glasstab berührt, plötzlich in den festen zurück. Die Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)<^{COH}_{C_3H_7}$
C	61.94	62.17
H	5.80	5.70
N	7.62	7.25.

Die Krystalle gehören wahrscheinlich, wie die Messungen des Herrn Ditscheiner zeigen, dem zweifach schief prismatischen Systeme an.

Fig. 1.



Krystallsystem, zweifach schiefprismatisch (?) beob. fl. *abc* ziemlich gut spiegelnd, *d* sehr stark gekrümmt. Es ergaben sich folgende Winkelwerthe:

$$ab = 39°35'$$
$$bc = 45°10'$$
$$ac = 84°45'$$
$$ac = 95°22'.$$

Spaltbar parallel den Flächen *d*, doch sind die Spaltflächen so wenig eben, sondern stark streifig, dass die Winkel *bc* und *ad* nicht genau bestimmt werden konnten. Ihre Werthe schwanken zwischen 85° und 95°.

Nitrocuminsäure.

Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnte der Nitroaldehyd nach folgender Gleichung oxydirt werden

$$C_6H_3(NO_2)<^{COH}_{C_3H_7} + O = C_6H_3(NO_2)<^{COOH}_{C_3H_7}.$$

Als Nebenprodukt tritt Kohlensäure und wahrscheinlich Nitroterephtalsäure auf. Schüttelt man den Kolbeninhalt, nachdem die Oeltropfen verschwunden (die Oxydation länger währen zu lassen ist nicht rathsam), mit Aether, versetzt den Rückstand des letzteren mit Soda, so erhält man sofort nach dem Ansäuern eine Ausscheidung von Nitrocuminsäure. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser gereinigt und krystallisirt aus Wasser in kleinen, büschelförmig

gruppirten Nädelchen, die bei 158° C. (unc.) schmelzen. Aus Alkohol erhält man grosse Krystalle mit spiegelnden Flächen. Die Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)<^{COOH}_{C_3H_7}$
C	57.48	57.41
H	5.27	5.26
N	7.14	6.69.

Nitrocuminsaures Silber und Blei sind weisse, amorphe Niederschläge, welche mit der Zeit einen Stich ins Röthliche zeigen.

Nitrocuminsaures Blei. Das Blei wurde als Bleisulfat bestimmt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)<^{COOpb}_{C_3H_7}$ [1])
Pb	32.37	32.32.

Nitrocuminsaures Silber. Das Silber wurde durch Glühen des Salzes bestimmt.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(NO_2)<^{COOAg}_{C_3H_7}$
Ag	33.77	33.81	34.41.

Die so dargestellte Nitrocuminsäure erwies sich als vollkommen identisch mit jener durch Nitriren der Cuminsäure erhaltenen. (Reine Cuminsäure wird in rauchende Salpetersäure eingetragen.)

Aus Salpetersäure wie aus Alkohol krystallisirt dieselbe in centimeterlangen Krystallen, die bei 158° C. schmelzen. Hr. Ditscheiner theilt mir über ihre Messung Folgendes mit:

Fig. 2.

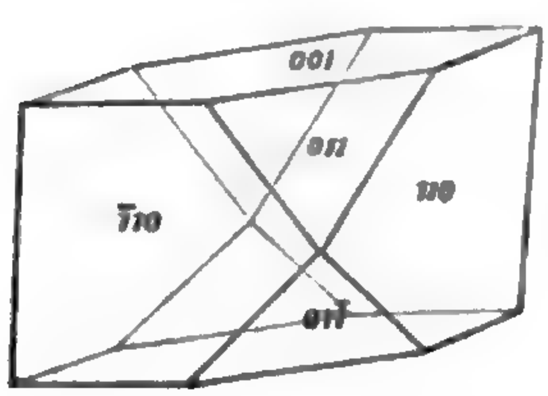
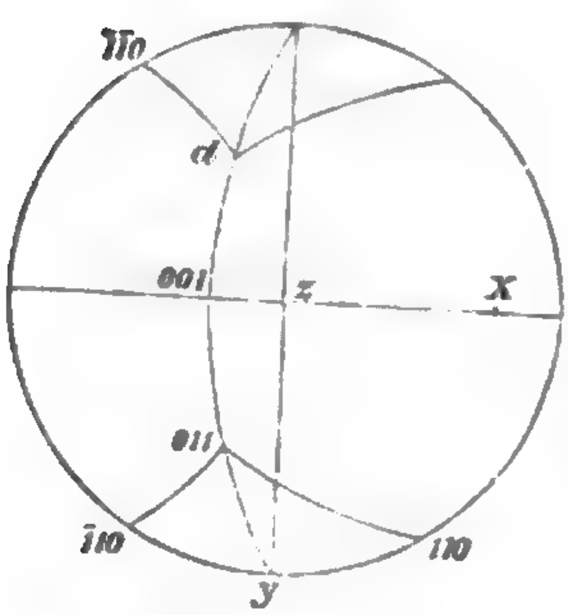


Fig. 3.



Krystallform: schiefprismatisch.

$a : b : c = 1.57133 : 1 : 1.26724$

$XZ = 80°26'$

Beobachtete Flächen: 001 . 011 . 110

	Beobachtet	Berechnet
110 . 1̄10 =	114°20′	*
110 . 1̄10 =	65°35′	65°40′
091 . 1̄10 =	84°50′	*
001 . 110 =	95°15′	95°10′
001 . 011 =	51°20′	*
011 . 011̄ —	77°30′	77°20′
011 . 110 =	53°20′	53° 9′
011 . 1̄10 =	44°40′	44°35′.

Trägt man in ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure Cuminsäure in der Kälte ein, so erhält man röthliche Krystalle von Dinitrocuminsäure.[2])

0.2285 g gaben 0.3800 g CO_2 und 0.0798 g H_2O.

[1]) pb = 103.5.

[2]) Kraut, Chem. Centr. 1859.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2<^{C_3H_7}_{COOH}$
C	47.50	47.24
H	4.07	3.93

Schmelzpunkt der Dinitrocuminsäure ist 220° C.

Amidocuminsäure.

Nach Paternò und Fileti[1]) soll durch Reduction der Nitrocuminsäure ein Gemenge von zwei Amidosäuren erhalten werden.

Wenn diese Angaben richtig sind, so wäre die Nitrocuminsäure ebenfalls ein Gemenge zweier Isomeren. Wir behalten uns vor, diese Fragen näher zu studiren. Bisher wurde durch Zinn und Salzsäure das bereits von Cahours[2]) erhaltene salzsaure Salz der Amidocuminsäure erhalten. Dasselbe ist krystallinisch und in Salzsäure schwer löslich. Die Analysen ergaben Folgendes:

	Berechnet für $C_6H_3(NH_2)<^{C_3H_7}_{COOH}HCl$	Gefunden
C	55.68	55.1
H	6.4	6.69
Cl	16.47	16.03.

Eine ausführlichere Untersuchung der Salze der Amidocuminsäure soll bald auch in oben angedeuteter Richtung folgen.

24. E. Lippmann und G. Vortmann: Ueber die Verbindungen des Kobalt- und Nickelchlorürs mit Theerbasen.

(Eingegangen am 27. December 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem wir in einer vorläufigen Mittheilung[3]) die Methode, nach welcher solche Verbindungen dargestellt werden können, angedeutet, sei es uns jetzt gestattet, Näheres hierüber mitzutheilen.

Kobaltchlorür-Anilin. Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. $CoCl_2$ werden 2 Mol. Anilin zugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich bald, und es scheidet sich ein blassrothes Salz in blättrigen Krystallen aus, welches bereits an der Luft rasch blau wird. Das rothe Salz enthält Alkohol an Stelle des Krystallwassers und hat folgende Zusammensetzung:

$$2\,C_6H_7N + CoCl_2 + 2\,C_2H_5(HO).$$

Der Alkohol kann leicht darin qualitativ nachgewiesen werden. Man destillirt das Salz mit Wasser und prüft den übergehenden Alkohol mit Jod und Kali. Die Lieben'sche Jodoformreaction tritt selbst bei Anwendung kleiner Mengen der Salze rasch ein.

[1]) Diese Berichte VII.
[2]) Ann. Ch. Pharm. 109, S. 10.
[3]) Diese Berichte XI, 1069.

1.0544 rothes Salz verlor bei 100° C. 0.2357 g.

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_6H_7N + CoCl_2 + 2\,C_2H_6O$
C_2H_6O	22.591	22.55.

Das blaue Salz ist dann alkoholfrei und zeigt das nämliche blätterige Gefüge wie das rothe.

0.2609 g blaues Salz gaben, nachdem sie vorher bei 100° C. getrocknet wurden, mit Schwefelsäure behandelt 0.1305 SO_4Co.

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_6H_7N + CoCl_2$
Co	19.0395	18.67.

0.3957 g blaues, bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0.1971 $CoSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_6H_7N + CoCl_2$
Co	18.9601	18.67.

0.4526 g desselben Salzes, welches über Schwefelsäure getrocknet wurde, gaben 0.4101 AgCl und 0.0041 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_6H_7N + CoCl_2$
Cl	22.827	22.46.

Schiff hat bereits früher [1]) Verbindungen des Anilins mit Chlorzink, Chlorzinn etc. hergestellt, Verbindungen, die vollständige Structuranalogie mit den unsrigen zeigen. Er fasst dieselben als atomistische Verbindungen, als Anile auf. So z. B. das salzsaure Stibanil

$$\left.\begin{matrix} Sb''' \\ (C_6H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3\ 3\,HCl.$$

Demnach müsste man auch die Verbindung des Anilins mit $CoCl_2$ als $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2 \\ Co\end{matrix}\right\} N_2 + 2\,HCl$ als salzsaures Salz des Kobaltanils auffassen.

Die salzsauren Salze der Basen geben bekanntlich meistens mit Platinchlorid gut charakterisirte Doppelverbindungen. Dies ist nun bei dem Kobaltchlorür-Anilin nicht der Fall. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Kobaltchlorür-Anilin mit Platinchlorid in alkoholischer Lösung, so bilden sich bald braune Nadeln, die als vollkommen kobaltfrei erkannt wurden. 0.3913 g, bei 100° C. getrocknet, gaben im Wasserstoffstrome reducirt 0.1279 g Pt und 0.5461 g AgCl und 0.0012 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	32.6859	32.99
Cl	34.801	35.6.

Das Salz spaltet sich bei dieser Reaction in $CoCl_2$ und in Anilin, welches sich bekanntlich mit $PtCl_4$ verbindet. Man muss also diese

---

[1]) Compt. rend. 56.

Verbindungen nicht als atomistische, sondern als molekulare auffassen, wodurch ihre grosse Unbeständigkeit, z. B. gegenüber Wasser erklärt wird. Das Kobaltchlorür-Anilin, sowie alle später zu erörternden Kobalt- wie Nickelverbindungen, zersetzen sich mit Wasser in Anilin, respective die betreffende Base und Kobalt oder Nickelchlorür, ebenso unbeständig verhalten sich dieselben bei der Glühhitze, wo ein analoger Zerfall eintritt.

Nickelchlorür-Anilin. Durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Nickelchlorür mit Anilin entsteht ein apfelgrüner Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$2\,C_6H_7N + NiCl_2 + 2\,C_2H_6O.$$

Diese Verbindung verliert erst bei 100° C. ihren Alkohol und geht dann in das gelbgrüne Salz $2\,C_6H_7N + NiCl_2$ über. Beide Verbindungen krystallisiren in kleinen Nadeln; Alkohol-Bestimmungen und Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden	Berechnet für $NiCl_2 + 2\,C_6H_7N + 2\,C_2H_6O$
C_2H_6O	22.311 pCt.	22.55 pCt.
-	22.406 -	— - .

	Gefunden		Berechnet für $NiCl_2 + (C_6H_7N)_2$
C	44.78	44.74	45.57
H	4.46	3.6	4.43
Cl	22.24	—	22.46.

0.3792 g Salz, bei 100° C. getrocknet, gaben, im Wasserstoffstrome reducirt, 0.0715 g Ni.

Gefunden	Berechnet
18.86	18.67.

Kobaltchlorür-Toluidin. Ebenso erhalten wie das Anilinsalz; krystallisirt in glänzenden, blauen Nadeln, welche alkoholfrei sind. Die Zusammensetzung ist $2\,C_7H_9N + CoCl_2$.

Nur Paratoluidin liefert diese Verbindung, nicht aber Ortho- oder Metatoluidin, welche Niederschläge von schmieriger Beschaffenheit geben.

0.3417 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0.1544 g $CoSO_4$; 0.5088 g Substanz gaben 0.4222 g AgCl und 0.0021 g Ag.

0.2944 g Substanz gaben 0.5251 g CO_2 und 0.1392 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $2\,C_7H_9N + CoCl_2$
Co	17.15	17.15
Cl	20.76	20.64
C	48.64	48.84
H	5.27	5.23.

Nickelchlorür-Tolindin. Grünes Salz, ebenso zusammengesetzt wie das vorhergehende, nur alkoholhaltig.

0.352 g verloren, bei 100° C. getrocknet, 0.0732 g Alkohol.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_9N)_2 + NiCl_2 + 2C_2H_6O$
Alkohol	21.00 pCt.	21.10 pCt.

0.352 g gaben 0.04908 Ni, im Wasserstoffstrome geglüht.

	Gefunden	Berechnet nach obiger Formel
Ni	13.94	13.53.

0.6334 g alkoholhaltiges Salz gaben 0.4165 g AgCl und 0.0035 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_9N)_2 + NiCl_2 + 2C_2H_6O$
Cl	16.45	16.28.

0.4173 g bei 100° C. getrocknetes und gereinigtes Salz gaben 0.072216 g Ni.

	Gefunden	Berechnet für $2C_7H_9N + NiCl_2$
Ni	17.31	17.15.

0.3258 g bei 100° C. getrocknetes Salz gaben 0.2697 g AgCl und 0.0028 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $2C_7H_9N + NiCl_2$
Cl	20.76	20.64.

Kobaltchlorür-Xylidin. Hellblaue, in kleinen Nädelchen krystallisirende Verbindung, die alkoholfrei erhalten wird.

0.2805 g, bei 100° C. getrocknet, gaben 0.1184 g $CoSO_4$.

0.2508 g aus Alkohol umkrystallisirtes Salz gaben 0.1904 g AgCl und 0.0032 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $2C_8H_{11}N + CoCl_2$
Co	16.03	15.86
Cl	19.17	19.09.

---

25. Friedrich C. G. Müller: Untersuchungen über den Bessemerprocess.

II. Mittheilung.[1])

(Eingegangen am 17. Januar.)

III. Der deutsche Bessemerprocess.

In meiner ersten Abhandlung wurden Analysen und Diagramme zweier Bessemerchargen vom Stahlwerk Osnabrück mitgetheilt, die auf eine neue, bis dahin nicht beobachtete Art des Bessemerprocesses führten, dessen Eigenthümlichkeit in dem Stillstand der Siliciumverbrennung während der Eruptionsperiode bestand und einer heissen

[1]) Die heutige Mittheilung knüpft unmittelbar an meine im Frühling vorigen Jahres in diesen Berichten XI, 586, veröffentlichte Abhandlung an. Es wird keine Beziehung genommen auf meine ausführliche Abhandlung über den deutschen

Endperiode von kurzer Dauer, mit energischem Abbrand von Silicium und Mangan, bei erlöschender Kohlenstoffverbrennung. Als Vermuthung wurde damals ausgesprochen, dass dieser neue Process eine weitere Verbreitung haben müsste. Durch die Bereitwilligkeit der Directoren einer Anzahl norddeutscher Bessemerwerke habe ich nicht nur die Richtigkeit jener Vermuthung experimentell feststellen können, sondern auch Gelegenheit gehabt, durch persönlichen Verkehr mit den tüchtigsten Bessemeringenieuren fachmännische Erfahrungen und Urtheile von hohem Werth mir zu Nutzen zu machen.

Durch die Analyse verfolgt wurden folgende Chargen in meiner Gegenwart geblasen.

Stahlwerk Hörch in Dortmund, am 27. April 1878. Der Einsatz von 7500 kg bestand zu $\frac{3}{4}$ aus Cumberlandbessemereisen, zu $\frac{1}{4}$ aus manganreichem, deutschem Bessemereisen. Sofort Natriumlinien. Die Roheisenprobe wurde, wie immer, nicht aus der Rinne sondern aus dem Converter, nachdem einige Secunden geblasen, entnommen. Die zweite Probenahme fand statt nach $4\frac{1}{2}$ Min., als die Flamme anfing constant zu werden, worauf 150 kg Schienenenden kalt zugesetzt wurden. Die folgende Probe wurde genommen zu Anfang der dritten Periode. Am Ende des Processes sah man nur dicken Qualm, keine eigentliche Flamme über dem Converterhalse. Darauf wurden $6\frac{1}{2}$ pCt. geschmolzenes Spiegeleisen zugelassen, wobei eine sehr kräftige Kohlenoxydflamme mit brillantem Manganspectrum auftrat, schliesslich 250 kg Schienen nachgesetzt und langsam auf und nieder gekippt. Das fertige Metall zeigt beim Ausgiessen am Strahl oben und unten eine Flamme und erstarrt ruhig zu homogenen Blöcken. Die Probe vor Spiegelzusatz trieb indessen sehr stark. Die Schlacke wurde erst am Ende dünnflüssig, die Schlackenprobe war blau angelaufen.

	Charge.	Nach Minuten			Nach Spiegel.
		$4\frac{1}{2}$	13	16	
C	3.52	2.78	0.428	0.053	0.228
βC	—	—	0.215	—	—
Si	1.85	1.21	0.932	0.285	0.270
Mn	1.93	1.69	1.005	0.373	0.620.

Union zu Dortmund, am 27. April 1878. Der Einsatz von 8000 kg bestand zu $\frac{4}{8}$ aus englischem Eisen, zu $\frac{3}{8}$ aus deutschem, zu $\frac{1}{8}$ aus Stahlabfällen. Die Charge ist etwas kälter eingeschmolzen, die Natrium-

Bessemerprocess im Octoberheft der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, weil letztere Zeitschrift der grossen Mehrzahl der Mitglieder der deutschen chem. Gesellschaft nicht zur Hand sein dürfte. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass die heutige Arbeit nicht etwa ein Extract aus der gedachten Abhandlung ist, sondern eine erhebliche Anzahl neuer Beobachtungen enthält.

linie, anfangs blitzend, wurde erst nach 2 Min. constant. Ausserdem wurde sie 10—13 Min. durch 3½ pCt. Schienenenden, welche ohne Unterbrechung des Blasens oben in den Converter gebracht wurden, abgekühlt. Leider war es der ausserordentlich zähen Schlacke wegen mit den vorhandenen Hilfsmitteln nicht möglich beim Beginn der Endperiode, 2 Min. vor Schluss, eine Probe zu nehmen. Ebenso mussten an Stelle einer Schöpfprobe am Schluss einige aus der Schlacke geklopfte Stahlkügelchen zur Analyse dienen. Letztere wurden aber, weil sie nicht völlig schlackenfrei waren, nur dazu benutzt, um zu constatiren, dass der Mangangehalt am Ende, nach 15 Min., höchstens 0.1 pCt betragen konnte. Nach dem Blasen wurden gegen 9 pCt. geschmolzenes Spiegeleisen zugesetzt, welches eine ziemlich kräftige Reaction hervorrief und die Schlacke flüssiger machte. Der fertige Stahl flammte beim Giessen, trieb aber beim Erstarren.

	Charge.	Nach Minuten		Nach Spiegel.
		5	10	
C	—	—	—	0.332
β C	—	—	0.280	—
Si	2.03	1.136	0.830	0.166
Mn	0.686	0.412	0.296	0.817.

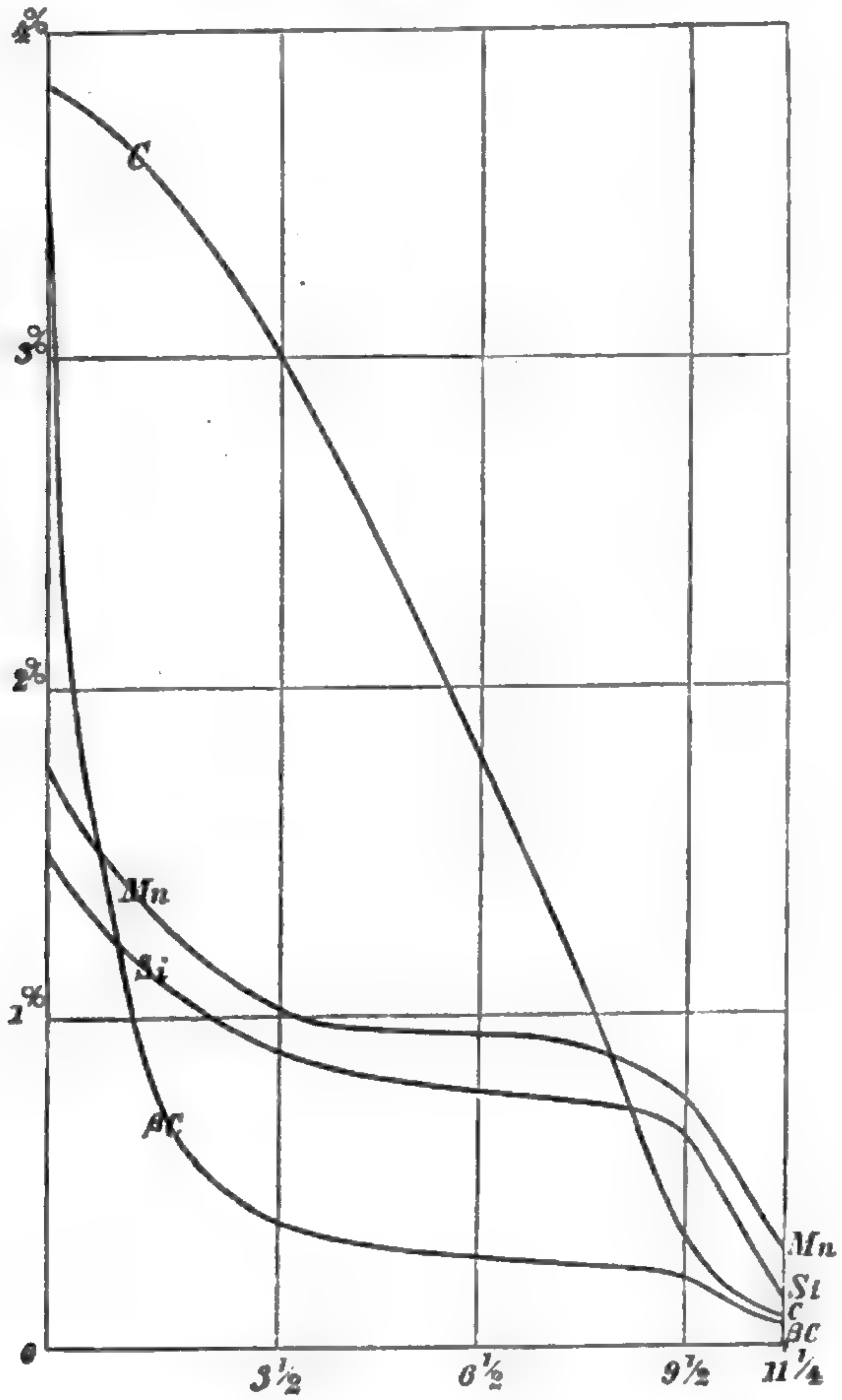
Stahlwerk Osnabrück, Februar 1878. Diese Charge wurde versuchsweise aus reinem, englischem Bessemereisen mit weniger als 0.5 pCt. Mangan geblasen. Sofort Natriumlinie. Den Eintritt der dritten Periode vermochte ich nicht genau zu erkennen. Die Schlacke war durch und durch schwarz. Spiegeleisenzusatz gab schwache Reaction.

	Charge.	Nach Minuten		
		5	13	18
C	3.74	3.074	0.852	0.107
Si	2.71	{1.956 / 2.000}	1.524	1.037.

Bochum am 30. April 1878. Der Einsatz bestand zu ⅗ aus in eigenen Hohöfen unter Zusatz spanischer und algerischer Erze erzeugtem Bessemereisen, zu ⅖ aus Cumberlandeisen. Sofort Natriumlinie; zweite grüne Liniengruppe schon nach ½ Min. blitzend. Es unterblieb jeder kalte Zusatz, die Windspannung war sehr constant 1½ Atm. Der Process wird mit dem Verschwinden der grünen Spectrallinien als beendet angesehen. Es wurden 8 pCt. geschmolzenes Spiegeleisen zugelassen, wobei eine sehr kräftige Reaction stattfand. Nachher wird ohne Weiteres gegossen. Das ausfliessende Metall flammt lebhaft und erstarrt in den Coquillen zu absolut dichten Blöcken. Die Schlacke

wurde gegen Ende dünnflüssig. Zu bemerken ist, dass die Zusammensetzung des fertigen Stahls keinen sicheren Anhalt in Bezug auf die Spiegelreaction giebt. Die Proben wurden nämlich vorn aus dem Converter gegossen und das centnerweise vorbeifliessende Metall in der

Fig. 1.



Pfanne aufgefangen, wodurch der Stahl so verunreinigt wurde, dass er beinahe Federhärte annahm. Indessen ist die Vermehrung des Siliciums so gross, dass sie nicht allein von den gedachten Verunreinigungen herrühren kann; es muss vielmehr eine Reduction von Kieselsäure während der Reaction stattgefunden haben.

	Charge.	Nach Minuten 3½	6½	9½	11½	Nach Spiegel.
C	{3.96 / 3.78}	{2.97 / 2.99}	1.751	0.299	0.075	0.418
βC	3.50	0.368	0.257	0.185	0.035	—
Si	1.49	0.886	0.749	0.634	0.128	0.340
Mn	1.77	{1.020 / 1.008}	0.940	0.736	0.260	1.066.

Der schnelle Verlauf vorstehender Charge erklärt sich aus einer durch die Kürze der Düsen bedingten Vermehrung der Windmenge. Im Uebrigen verlief sie wie alle anderen Chargen desselben Werks mit ausserordentlicher Regelmässigkeit. Daher darf dieselbe mit Recht als typisch hingestellt werden. Fig. 1 stellt ihren Verlauf graphisch dar. Uebrigens ist das Diagramm der Charge Hörch nur unwesentlich anders.

Zur genauen Feststellung der bei der Spiegelreaction stattfindenden chemischen Processe wurde in Bochum bei einer Charge, die genau wie die ad Fig. 1 geblasen war, mit Hilfe geeigneter Löffel eine Probe am Ende des Processes genommen, eine Probe des Spiegeleisens aus der Rinne, sowie eine Probe des fertigen Stahls.

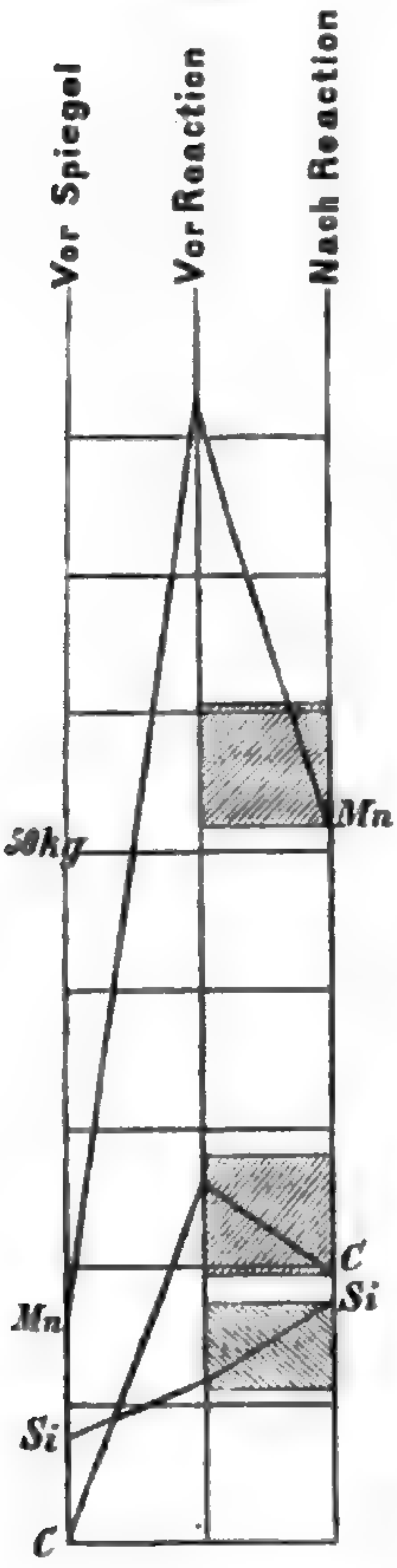
	Vor Spiegel.	Nach Spiegel.	Spiegel.
C	0.046	0.256	4.31
Si	{0.122 / 0.123}	{0.227 / 0.240}	0.571
Mn	0.248	{0.700 / 0.722}	10.86.

Das Gewicht der erhaltenen Blöcke betrug 7793 kg oder rund 7800 kg. Es wurden 600 kg Spiegeleisen eingeschmolzen. Daraus berechnen sich die absoluten Mengen der drei Substanzen in Kilogramm:

	I Vor Spiegel.	II Nach Spiegel.	III Spiegel.	I+III	I+III—II	Zugehöriger Sauerstoff.
C	0.33	19.87	25.86	26.19	+ 6.32	+8.41
Si	8.83	18.17	3.63	12.46	— 5.71	—6.43
Mn	17.95	55.46	65.16	83.11	+27.65	+8.04.
Gesammtgew.	7240	7800	600			

In Fig. 2 sind zur bequemen Uebersicht die absoluten Werthe als Ordinaten eingetragen. Die schattirten Felder versinnlichen durch ihre Höhe die Menge des zugehörigen Sauerstoffs. Das auffallendste Ergebniss ist die Vermehrung des Siliciums nach Zusatz von Spiegeleisen, ein Factum, welches auch bei der Untersuchung der Charge (Fig. 1) festgestellt wurde. Dasselbe wird uns unten weiter beschäftigen. Ich bemerke, dass diese Siliciumzunahme von mir nur in diesen beiden Fällen constatirt werden konnte und dass auch unter der grossen Zahl von Analysen, welche im Laboratorium des Bochumer Werks früher ausgeführt wurden, keine für jene Thatsache spricht.

Fig. 2.



Aus den mitgetheilten Analysen und Fig. 1 erkennt man sofort die in meiner früheren Abhandlung besprochenen Eigenthümlichkeiten des neuen Bessemerprocesses. Uebrigens vermag der Geübte aus den äussern Merkmalen zu erkennen, ob eine Charge nach dem obigen Schema verläuft. Bei hunderten von Chargen, welche ich auf verschiedenen, norddeutschen Werken verfolgt habe, war keine einzige, welche erheblich anders ging. Soweit ist der neue Process nicht allein wohl charakterisirt, sondern weit verbreitet. Ich bezeichne ihn als den deutschen Bessemerprocess, weil er zuerst auf den deutschen Werken ausgebildet wurde; gegenwärtig ist er auch in Belgien, Frankreich und auch stellenweise in England in die Praxis gelangt.

Ein ganz anderes Diagramm zeigt der ursprüngliche, englische Bessemerprocess. Die Kohlenstoffcurve läuft anfangs ganz horizontal, beginnt erst nach 4—5 Minuten mit dem Erscheinen der Natriumlinie zu fallen, zeigt aber von da ab dieselbe Form wie unsere Fig. 1. Das Silicium hingegen hat eine vom Beginn des Blasens an sehr steil abfallende Curve, welche erst nach der Entzündung des Kohlenstoffs flacher wird und fortan verläuft wie die Siliciumcurve von Fig. 1, ohne das steil abfallende Ende der dritten Periode, weil sie bei normalem Siliciumgehalt selbstredend am Ende der Eruptionsperiode die Abscissenlinie erreicht.

Die Bedingung, an welche der deutsche wie der englische Process geknüpft sind, ist, ein siliciumreiches Roheisen vorausgesetzt, ledig-

lich die Anfangstemperatur. Beim ursprünglichen, englischen Verfahren wird das Eisen mit einer eben ausreichenden Menge Coks im Cupolofen geschmolzen, sodass erst nach 4 Minuten die Natriumlinie auftritt. Mithin muss die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs im Bade erheblich über 1200° liegen. Das Silicium hingegen brennt bereits bei Roheisenschmelzhitze und erhöht die Temperatur des Bades bis zur Entzündung des Kohlenstoffs. Die deutschen Werke erreichen letztere Temperatur bereits im Cupolofen durch organischen Brennstoff. Von da ab brennen Kohlenstoff und Silicium neben einander und theilen sich in das eingeblasene Sauerstoffquantum. Da aber bei erhöhter Temperatur die Affinität des Kohlenstoffs so sehr schnell wächst, nimmt er einen immer grösseren Antheil, sodass nach 5 weiteren Minuten die Siliciumverbrennung fast ganz unterdrückt wird; der Process steht in der Eruptionsperiode. Die Temperatur der Eruptionsperiode liegt nun aber über dem Schmelzpunkt des Schmiedeeisens, was ich mehrfach dadurch constatirte, dass ein in das Bad getauchter dicker Eisendraht auch innerhalb der Schlackendecke sofort abschmolz. Setzen wir demgemäss die Temperatur der Eruptionsperiode auf 1600°, so würde die Entzündungstemperatur des Kohlenstoffs, also die Anfangstemperatur des deutschen Processes, bei 1400° liegen. Denn in der ersten Periode des deutschen Processes verbrennen etwa 0.8 pCt. Silicium, welche nach der in meiner früheren Abhandlung ausgeführten Berechnung eine Temperaturerhöhung von 200° hervorrufen.

Die Anfangstemperatur des englischen Processes liegt bei Roheisenschmelzhitze, also bei 1200°. Es müssen also, bevor die Entzündung des Kohlenstoffs eintreten kann, 0.8 pCt. Silicium verbrennen. Beim deutschen Processe sind also am Ende der Eruptionsperiode nur 10 pCt. Silicium verbrannt, beim englischen Process hingegen 1.8 pCt. Silicium; letztere Zahl muss, wenn auch noch das im englischen Eisen fehlende Mangan berücksichtigt wird, auf 2.0 pCt. erhöht werden. Die Eruptionsperiode erreicht ihr Ende, wenn der Kohlenstoff bis auf einen geringen, schwer verbrennlichen Rest verzehrt ist. Selbstredend wirft sich beim deutschen Verfahren die Verbrennung nunmehr auf das noch hinreichend vorhandene Silicium und Mangan und steigert die Temperatur noch um mehr als 150°. Beim englischen Verfahren kann nur bei einem über 2 pCt. hinausgehenden Siliciumgehalt des Roheisens eine heisse Endperiode zur Ausbildung gelangen.

In der vorstehenden, einfachen Theorie dient als Grundlage die allbekannte Thatsache, dass die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu Sauerstoff mit der Temperatur bis zu einer bislang noch nicht erreichten Grenze wächst. In meiner früheren Abhandlung erklärte ich die Unterdrückung der Siliciumverbrennung in der Eruptionsperiode als die Folge der Verminderung der Affinität von Silicium und Sauer-

stoff, wobei ich ausser anderem die durch kalte Zusätze bewirkte Steigegerung der Siliciumverbrennung in Betracht zog. Wie man einsehen wird, führen beide Erklärungen zum Ziel. Indessen bin ich von meiner früheren Auffassung nicht bloss abgegangen, weil sie verwickelter ist, sondern weil sie zu einer Consequenz führte, die durch das Experiment nicht bestätigt wurde.

Um nach meiner früheren Theorie die erneuerte Siliciumverbrennung in der 3. Periode zu erklären, nahm ich eine bedeutende Vermehrung des Oxydgehaltes im Bade an, „weil ja eben das vorher unverbrennliche Silicium nur durch Vergrösserung der Masse des Sauerstoffs zur Oxydation gebracht werden kann". Wäre diese Annahme richtig, so müsste auch eine blosse Abkühlung des Bades durch Schienenenden am Ende des Processes eine namhafte Verminderung des Siliciums zur Folge haben; denn es müsste wegen der so wiedergewonnenen grösseren Affinität sich das Silicium mit dem überschüssigen Sauerstoff des im Bade gelösten oxydirten Eisens vereinigen. Folgende Versuche wiederlegen diese Annahme.

1) Bei einer Charge enthielt eine am Ende des Processes gewonnene Probe, welche, in eine kalte Coquille gegossen, momentan erstarrte, 0.509 pCt. Silicium. Darauf wurden 2.6 pCt. Schienenenden von 0.45 pCt. Siliciumgehalt zugesetzt und ohne Weiteres gegossen. Im fertigen Produkt fand ich 0.517 pCt. Silicium.

2) Kurz darauf wurde das Experiment wiederholt, aber 5.2 pCt. Schienen derselben Art zugesetzt. Man fand vor Zusatz 0.744 pCt. Silicium; nach Zusatz 0.709 pCt.

Vorstehende Analysen wurden unter Anwendung von 9 g Substanz mit der grössten Vorsicht ausgeführt, sodass die Richtigkeit bis auf ½ pCt garantirt werden kann. Der erste Versuch zeigt gar keine Abnahme, der zweite eine solche von nur 0.02 pCt. Dabei muss wohl beachtet werden, dass die Proben nicht zu Anfang der dritten Periode, sondern am wirklichen Ende des Processes gewonnen wurden, wo eine Sättigung des Bades mit Oxyd stattfindet.

Gemäss dem ganz bestimmt ausgeprägten, von der Anfangstemperatur und der Kohlenstoffaffinität bedingten Verlauf der Verbrennung im Converter, werden bei einer Anfangstemperatur von 1400° etwa 1.4 pCt. Silicium und wenig mehr Mangan während des Blasens entfernt. Das deutsche Bessemereisen enthält aber in der Regel 1.8—2.0 pCt. Silicium und 2—3 pCt. Mangan. Die Curven kommen also bei unveränderter Gestalt höher über die Abscissenaxe zu liegen und es verbleibt ein erheblicher Rest von Silicium und Mangan im fertigen Produkt. Darin liegt die schwache Seite des deutschen Processes, nicht etwa insofern, als diese Substanzen das Bessemermetall verschlechterten, sondern weil ihre Menge bedeutenden Schwankungen unterworfen ist, insofern sie dem ungemein variablen Silicium- und Mangangehalt

des Roheisens arithmetisch proportional sind. Aus denselben Gründen ist das Arbeiten direct vom Hohofen, falls das Eisen mit der hohen Temperatur, welche es beim Abstechen besitzt, in den Converter gelangt, weit grösseren Unzuträglichkeiten unterworfen, als das Arbeiten vom Cupolofen, wobei durch sorgfältige Gattirung ein gleichmässiger Einsatz erzielt werden kann. — Der Kohlenstoffgehalt des Bessemereisens ist ohne Einfluss auf den Verlauf der Charge. Allerdings zieht ein höherer Kohlenstoffgehalt den Process in die Länge; wegen der Steilheit der Kohlenstoffcurve würde aber eine Vermehrung desselben um 1 pCt. das am Ende der Eruptionsperiode verbleibende Silicium nicht um 0.1 pCt. vermindern.

Was wird aber aus dem deutschen Process, falls das Roheisen unter 1.4 pCt. Silicium enthält? Es liegt auf der Hand, dass dann die Siliciumverbrennung in der dritten Periode nicht zur völligen Ausbildung gelangt, und dass sie ganz fortfällt, wenn das Roheisen nur 0.9 pCt. Silicium enthält. Damit sind wir zu einer dritten Art des Bessemerprocesses gelangt, welche nicht allein in der Praxis existirt, sondern dank den unübertrefflichen Erzen des Landes, in dem sie heimisch ist, die besten Bessemerprodukte hervorbringt: Es ist der schwedische Bessemerprocess.

Die vorstehende Theorie des Bessemerprocesses umfasst nicht nur die Grenzvariationen, welche wir als den englischen, deutschen und schwedischen Process bezeichnet haben, sondern auch alle möglichen Zwischenstufen. Bei dieser Theorie ist abgesehen worden von Mangan und zwar mit Recht, falls im Roheisen höchstens 2.5 pCt. Mangan enthalten sind. In diesem Falle werden, wie die mitgetheilten Analysen beweisen, durch den deutschen Process 1.5—1.8 pCt. Mangan eliminirt, welches ein zwar noch saures, aber doch in der Hitze der dritten Periode schmelzbares Silicat bildet. Diese flüssige Manganschlacke hat indessen keinen andern praktischen Werth, als dass sie die in meiner früheren Abhandlung erklärte Schlackenprobe ermöglicht, welche übrigens nur wenige Werke anstellen. Der calorische Effect des Mangan ist viermal geringer als der des Siliciums, und gebraucht es viermal weniger Sauerstoff; dabei ist wohl zu beachten, dass bei fehlendem Mangan an dessen Stelle Eisen in die Schlacke geht, wodurch der calorische Effect und der erforderliche Sauerstoff so gut wie gar nicht geändert wird. Daraus folgt, dass der Mangangehalt des deutschen Bessemereisens nicht den deutschen Process bedingt. In der That zeigt bei heissem Einschmelzen manganarmes Eisen dieselbe Siliciumcurve wie Fig. 1, andererseits geben die östereichisch-ungarischen Werke, wie vor Jahren auch die deutschen, ein Beispiel, wie manganreiches Eisen sich auch nach der Weise des englischen Processes verbläst[1]).

[1]) Die vorliegenden lückenhaften Analysen gestatten nicht, den österreichischen Process zu classificiren. Vor allem vermisst man Gesammtkohlenstoffbestimmungen

Wenn man die metallurgische Rolle des Mangans für hervorragender hielt, als sie ist, so hat man meines Erachtens aus den günstigen Wirkungen des Mangans im fertigen Bessemermetall auch auf vortheilhafte, metallurgische Wirkungen während des Processes schliessen wollen. Der erstere Vortheil kann unabhängig vom Process und Rohmaterial durch einen Endzusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan erreicht werden. Der deutsche Process erspart einen Theil dieser theuren Zusätze dadurch, dass er die metallurgische Thätigkeit des Mangans beschränkt und somit eine erhebliche Menge dieses Mittels im Endprodukt zurückhält. Uebrigens ist dem Manganrest zu Liebe der deutsche Bessemerprocess durchaus nicht ausgebildet worden. Von den tiefliegenden, auf Naturgesetzen beruhenden, inneren Ursachen ist die vornehmste meiner Ansicht nach der Phosphorgehalt des deutschen Roheisens. Phosphor, selber nicht härtend, verträgt sich nicht mit Kohlenstoffhärte, wohl aber mit Siliciumhärte. Somit bedingt der Siliciumrest des deutschen Processes ein neues Bessemermetall, dessen eigenthümliche, vorzügliche Eigenschaften von den auf anderen Wegen erhaltenen Bessemerprodukten nicht erreicht werden.

Der geringe calorische Effect des Mangans wird noch bedeutend herabgesetzt durch seine Flüchtigkeit. Ich habe die schon früher ausgesprochene Vermuthung durch directe Versuche bestätigt gefunden, dass eine reine Verbrennung des Mangans nur in der ersten Periode stattfindet. Das Mangan hingegen, welches während der Eruptionsperiode, zum Theil auch das, welches während der Endperiode aus dem Bade verschwindet, entweicht mit dem Gasstrom als Metalldampf, wodurch eine unerhebliche Abkühlung von nicht 5° hervorgerufen wird. Ich werde in einer besondern Arbeit über die metallurgische Rolle des Mangans hinreichendes Beweismaterial veröffentlichen. An dieser Stelle bemerke ich nur, dass ich durch zahlreiche Analysen festgestellt habe, dass der Bessemerrauch während der Eruptionsperiode vorwiegend aus Mn_3O_4 mit wenig Fe_2O_3 und SiO_2 besteht, dass er erst ganz am Ende neben 50 pCt. Mn_3O_4 36 pCt. SiO_2 enthält. Ferner hat sich gezeigt, dass am Ende des Processes das Gewicht der als Rauch aufsteigenden, festen Substanzen 6—8 kg p. Min. beträgt. Berücksichtigt man daneben die Thatsache, dass der Fuss der Bessemerflamme nicht leuchtend und durchsichtig ist, dass man gerade in der Eruptionsperiode 1 m tief im Converter Halse das Mauerwerk deutlich erkennen kann, so kommt man zu dem Schluss, dass die Metalle als solche mit dem Gasstrom abdestilliren, in der Flamme verbrennend feste, leuchtende Partikeln bilden, welche als brauner Rauch aus dem Kamin entweichen. Die Flüchtigkeit des Mangans findet sich auch

aus den ersten Minuten des Processes mit genauer Angabe der Zeit und der Beobachtung am Spectroskop.

bei der Darstellung von Ferromangan im Hohofen bestätigt, indem bei heissem Ofengang oft $\frac{1}{10}$ des Mangans in Gasform verloren geht.

Bei übermässigem Mangangehalt von 3—5 pCt. im Bessemereisen treten noch andere, und zwar nachtheilige Einflüsse hervor. Mir liegen 2 gut durchanalysirte, heiss eingeschmolzene Chargen mit 3.8 und 4.8 pCt. Mangan vor, über die ich heute ebenfalls nicht eingehender berichten will. Beide zeigen genau den Charakter des deutschen Processes, nur dass in der Mitte des Processes der Siliciumabbrand nicht allein aufhört, sondern sogar eine erhebliche Vermehrung des Siliciumgehalts stattfindet, während die Mangancurve ziemlich steil abfällt. Der Grund für diese Erscheinung liegt darin, dass der Quarz des Converterbodens reducirt wird nach der Gleichung

$$2\,Si\,O_2 + Mn + C = Si\,O_3\,Mn + Si + CO.$$

Der Eintritt dieser Reaction ist bedingt durch eine relativ grosse Menge von Mangan und Kohlenstoff, sowie durch eine sehr hohe Temperatur. Sie findet also nur statt in der Eruptionsperiode, nicht in der Schlussperiode, weil dann der Kohlenstoff fehlt. Die oben bei den beiden Chargen von Bochum constatirte Siliciumzunahme nach Zusatz von Spiegeleisen, scheint wesentlich hervorgerufen durch die ausserordentlich hohe Temperatur. Abgesehen davon, dass das Roheisen sehr heiss abgestochen worden, was sich auch in dem alsbaldigen Auftreten des Manganspectrums zeigte, findet während der Charge und am Ende keinerlei kalter Zusatz statt, was bei allen andern von mir untersuchten Chargen geschah. Möglich ist auch, dass sich zufällig mangan- und kohlenstoffreichere Schichten im Bade gebildet haben, welche auf das Mauerwerk energisch einwirkten.

Obgleich sich noch manche Bemerkung und Schlussfolgerung an die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Reaction knüpft, ist für uns jetzt soviel klar, dass sie einmal kältend wirkt und zweitens die Zerstörung des Mauerwerks beschleunigt.

Als Endergebniss unserer heutigen, sich auf die metallurgische Rolle des Mangans beziehenden, vorläufigen Mittheilungen dürfte soviel feststehen, dass dieses Metall für den Gang des deutschen Processes, falls seine Menge 2.5 pCt. überschreitet, entschieden unvortheilhaft wirkt, wesshalb auch alle gut geleiteten deutschen Bessemerwerke bestrebt sind, den Mangangehalt unter 2 pCt. herabzudrücken. Ein mässiger Gehalt fällt für den Verlauf des Processes wenig in's Gewicht.

Neben der Theorie des deutschen Bessemerprocesses, deren Grundzüge wir aufzufinden suchten, fordert auch die wissenschaftliche Bestimmung des Endpunkts eine schwierige Untersuchung. Der englische und schwedische Process sind an ihrem natürlichen Ende, wenn Kohlenstoff, Mangan und Silicium verschwunden sind, worauf sich das Bad sofort mit oxydirtem Eisen sättigt. Beim deutschen Process bricht der spektroskopische Index die Silicium- und Manganverbren-

nung der dritten Periode mitten ab. Trotzdem ist der so bezeichnete Zeitpunkt der natürliche Endpunkt des Processes. Denn in dem Moment, wo die Spectrallinien verschwinden, tritt eine Sättigung des Bades mit Oxyd ein. Das zeigt einmal die Schlackenprobe, zweitens die Spiegelreaction. Weiteres Blasen verstärkt aber die Spiegelreaction nicht, wogegen dieselbe vor dem Verschwinden der grünen Linien schwach oder gar nicht hervortritt. Andererseits wird der aus dem Converter entweichende Gasstrom beim Verschwinden der Spectrallinien undurchsichtig, es tritt also eine Verbrennung des Metalldampfs bereits im Converter ein, mit andern Worten es geht Sauerstoff unverzehrt durch das Bad. Man fragt: Wie kommt es, dass das Silicium und Mangan, welche kurz vorher bei geringerer Menge von Oxyd und unter der Concurrenz des Kohlenstoffs so energisch verbrennen, jetzt eine weit grössere Oxydmenge unreducirt neben sich dulden? Diese Frage nebst vielen Nebenfragen muss vor der Hand offen bleiben. Ich gedenke denselben demnächst in der Weise experimentell näher zu kommen, dass ich die Convertergase mit geeigneten Hülfsmitteln im unverbrannten, resp. dissociirten Zustande auffange.

Osnabrück, den 8. Januar 1879.

---

26. Friedrich C. G. Müller: Ueber die in Eisen und Stahl eingeschlossenen Gase.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Meine Arbeiten über den Bessemerprocess führten mich dringend zu einer Untersuchung der im Gussstahl eingeschlossenen Gase, umsomehr, als kein Experiment vorlag, welches über die Natur derselben Aufschluss gab, und ich alle seither in dieser Hinsicht aufgestellten Hypothesen mit meinen Beobachtungen nicht in Einklang bringen konnte. Mit Hilfe der folgenden, einfachen Vorrichtung gelang es mir, der Gase habhaft zu werden. Mittelst einer runden Coquille liess ich Ingots von 50 mm Durchmesser und 200 mm Länge giessen, wobei eventuell ein allzu starkes Treiben durch aufgeschütteten Sand und Zudecken mit einer Eisenplatte verhindert wurde. Diese Ingots, welche in Wasser abgekühlt und noch warm mit Wachs bestrichen wurden, befestigte man in der Spindel einer starken Bohrmaschine. Auf dem Tisch der Bohrmaschine ist auf einer starken Gusseisenplatte innerhalb eines Bassins von Eisenblech ein Bohrer von 42 mm mit der Spitze nach aufwärts befestigt. Das Bassin wird mit Wasser gefüllt, so dass die Bohrerspitze 1 cm tief unter das Niveau kommt. Wird nun die Maschine in Gang gesetzt, so bohrt der feststehende Bohrer von unten in den rotirenden Ingot eine cylindrische Höhlung von 150 ccm, in welcher sich die Gase aus den angebohrten Blasen

ansammeln. Nach Beendigung des Bohrens wird der Hohlcylinder vorsichtig vom Bohrer gehoben und das Gas in eine kleine Flasche umgefüllt, welche mit einem Kautschukpropfen gut verschlossen, mit der Mündung nach unten, ins Laboratorium getragen wird. Die Analysen wurden nach der Bunsen'schen Methode ausgeführt. Bislang habe ich 12 Gasproben aus dem verschiedensten Material, von verschiedenen Werken stammend, auf solche Weise erbohrt und untersucht; eine noch ausgedehntere Versuchsreihe ist in Vorbereitung. In einer späteren Abhandlung wird das ganze Versuchsmaterial ausführlich veröffentlicht werden. Zur Orientirung dürften heute folgende Analysen genügen. a) Bessemerstahl vor Spiegelzusatz; b) Bessemerstahl derselben Charge nach Spiegelzusatz; c) Martinstahl; d) Roheisen vom Cupolofen

	a	b	c	d
H	88.8	77.0	67.8	83.3
N	10.5	22.9	30.8	14.2
CO	0.7	—	2.2	2.5.
Gasmenge in Proc. des Metallvolums	60 pCt.	45 Ct.	25 pCt.	35 pCt.

Man sieht, dass die erbohrte Gasmenge über Erwarten gross ist. Durch Bestimmung des Gewichts des fortgebohrten Metalls und Ausmessung der Bohrung liess sich feststellen, dass der Gasdruck in den Poren im Mittel 8 Atmosphären betrug. Auffallender Weise zeigten die Roheisenproben dichten Bruch. Aus einem durchaus homogenen Holway I wurden nicht mehr als 3.5 pCt. Gas gebohrt mit 52 pCt. Wasserstoff, 4 pCt. Kohlensäure und 44 pCt. Stickstoff.

Als der erste Versuch zeigte, dass das erhaltene Gas fast reines Wasserstoffgas war, erschien dies fast unglaublich, und klammerte ich mich an die Möglichkeit, dass die heissen Bohrspähne vielleicht Wasser zersetzt haben könnte. Deshalb bohrte ich die nächste Probe unter Rüböl, indessen mit dem nämlichen Erfolge. Im harten wie im weichen Bessemermetall, mag es langsam steigen oder schäumen, zeigte das Resultat nur geringe Schwankungen; mein niedrigster Werth ist der von b, mein höchster 90.3 pCt. Wasserstoff. Ich bin überzeugt, dass weitere Versuche in Bezug auf die Qualität des Gases nichts Neues bringen werden, mich interessirt aus technologischen Gründen fortan namentlich die Quantität und zwar beim Roheisen direct vom Hohofen.

Die ausführliche Discussion meiner Versuche behalte ich mir selber vor. Für heute mögen obige Zahlen, durch welche alle bisherigen Theorien über die Gasausscheidungen zu Falle gebracht werden, uns zur Warnung dienen. Wir dachten bislang, das Gas könne nichts anderes sein als Kohlenoxyd. Unter dieser Voraussetzung ist die leidige Gasfrage nicht allein literarisch behandelt, sondern auch die

Praxis mit Vorschlägen zur Erzielung dichten Stahlgusses irre geleitet worden. Speciell hat die jüngst von Frankreich importirte, ungeheuerliche Gleichung $Si + 2CO = 2C + SiO_2$ für metallurgische Phantasien ein fruchtbares Gebiet eröffnet.

Osnabrück, 10. Januar 1879.

---

27. H. Krause und G. Salomon: Weitere Mittheilungen über die Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss.

(Eingegangen am 15. Januar.)

In einer früheren Nummer dieser Zeitschrift hat der Eine von uns über die Darstellung von Xanthinkörpern, speciell von Hypoxanthin aus Blutfibrin berichtet[1]). Aus der Reihe der gebräuchlichen Zersetzungsmittel war zunächst die Verdauung durch Pancreasferment berücksichtigt worden. Nebenbei hatten einige vorläufige Versuche gelehrt, dass das Hypoxanthin sich auch unter den Produkten der einfachen Eiweissfäulniss vorfindet. — Wir haben uns seitdem gemeinschaftlich mit dem Gegenstande weiter beschäftigt und sind in der Lage, die früheren Mittheilungen in zwiefacher Weise ergänzen zu könnnen[2]).

Einmal haben wir die Fäulnissversuche vielfach wiederholt und variirt, um die Bedingungen der Hypoxanthinbildung unter diesen Verhältnissen genauer kennen zu lernen. Im Allgemeinen hat sich dabei unsere frühere Erfahrung bestätigt, dass nur die niederen Grade der Fäulniss zur Bildung von Xanthinkörpern geeignet sind. Das Hypoxanthin findet sich, vorausgesetzt, dass man die Brutwärme zu Hülfe nimmt, etwa vom Ende des zweiten bis sechsten Tages nach dem Ansetzen des Fäulnissgemisches. In einer Versuchsreihe, bei welcher die vom ungelösten Fibrin abgegossene Macerationsflüssigkeit successive durch frisches Wasser ersetzt wurde, fand sich in den Aufgüssen: nach 2 Tagen ziemlich viel Hypoxanthin; nach 6 Tagen ein ganz geringer Niederschlag mit ammoniakalischer Silberlösung; nach 10 Tagen keine Spur eines Xanthinkörpers mehr. Ganz alte Fäulnissgemische, die monatelang gestanden hatten und kein ungelöstes Fibrin mehr enthielten, fanden wir stets frei von Hypoxanthin. Dagegen konnten wir durch Zusatz einiger ccm solcher hypoxanthinfreier Faulflüssigkeiten im Anfange der Digestion die Bildung der Xanthinkörper um etwa 24 Stunden beschleunigen.

---

[1]) Georg Salomon: Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiss durch Pancreasverdauung; diese Berichte XI.

[2]) Das Nähere hierüber, besonders über die Einzelheiten des Darstellungsverfahrens, vgl. bei H. Krause: Ueber die Darstellung von Xanthinkörpern aus Eiweiss. Berlin 1878. Inaug.-Dissert.

Zweitens haben wir, ausgehend von der Erfahrung, dass verdünnte Säuren vielfach ähnliche Zersetzungsprodukte liefern, wie die ungeformten Fermente, die Einwirkung verdünnter Salzsäure (8 : 1000) auf Fibrin studirt und in der That darin ein sehr geeignetes Mittel zur Darstellung von Xanthinkörpern gefunden. Unseren Erfahrungen nach ist eine etwa 24stündige Digestion in der Wärme erforderlich; dabei muss die Menge der verdünnten Säure ziemlich reichlich bemessen sein, weil sonst das Fibrin, statt sich zu lösen, im Zustande der Quellung verharrt. Unterbricht man den Versuch unmittelbar nach erfolgter Lösung des Fibrins. also nach 6—12 Stunden, so erhält man noch kein Hypoxanthin, ein sicherer Beweis, dass das später nachzuweisende Hypoxanthin nicht präformirt vorhanden sein konnte. Wie lange unter der Einwirkung der Salzsäure die Hypoxanthinbildung andauert, resp. wie lange das einmal gebildete Hypoxanthin erhalten bleibt, darüber haben wir keine Versuche angestellt, uns indessen überzeugt, dass jedenfalls noch am Ende des vierten Tages Hypoxanthin vorhanden ist. So wurden in einem Falle 3 Pfund gut ausgepresstes, nasses Fibrin mit 8 Litern verdünnter Salzsäure digerirt und ein Theil der Lösung nach 24 Stunden, der Rest nach 4 Tagen untersucht. In beiden Portionen fanden sich reichliche Mengen Hypoxanthin (Gesammtausbeute 0.1410 salpetersaures Silber-Hypoxanthin). Die in diesem Versuch bei der Neutralisation erhaltenen Eiweisscoagula wurden gewaschen und aufs Neue der Salzsäurebehandlung unterworfen, doch war die nachträgliche Ausbeute an Xanthinkörpern nur gering.

Schon vor den Zersetzungen mit Salzsäure hatten wir mehrmals mit gutem Erfolge den Versuch gemacht, durch Pepsinverdauung aus Fibrin Xanthinkörper zu gewinnen. Natürlich lag es jetzt nahe, die damals erhaltenen Resultate einfach als Wirkung der Salzsäure aufzufassen. Vielleicht hatte sogar das Pepsin eine technische Schwierigkeit verursacht, indem es durch Peptonisirung des Eiweisses dessen Ausfällung erschwerte; wenigstens war die Ausbeute an Hypoxanthin im Durchschnitt geringer als bei der Digestion mit Salzsäure.

Ob durch concentrirte Mineralsäuren aus Fibrin Hypoxanthin gebildet wird, haben wir bisher nicht entscheiden können. Alkalien fanden wir in unsern allerdings nicht zahlreichen Versuchen unwirksam, sowohl in verdünnter wie in concentrirter Form.

Zum Schluss sei es uns gestattet, einen in der vorigen Mittheilung (XI, 6) enthaltenen, sinnentstellenden Druckfehler zu berichtigen. Es heisst daselbst S. 575, Z. 23 v. o.: „Beim Erkalten fällt salpetersaures Silber und Hypoxanthin". Statt dessen ist, wie auch aus dem ganzen Zusammenhange hervorgeht, zu lesen: „Beim Erkalten fällt salpetersaures Silber-Hypoxanthin."

28. W. Königs: Oxydationsprodukte des Cinchonins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie d. Wissenschaft. zu München.]
(Eingegangen am 15. Januar.)

Vor Kurzem haben Ramsey und Dobbie durch Oxydation des Chinins[1]) mit übermangansaurem Kalium Dicarbopyridensäure erhalten, welche unter gleichen Bedingungen auch aus dem Cinchonin[1]) zu entstehen scheint. Es ist damit der erste glatte Uebergang der China-Alkaloide in eine jedenfalls einfachere Substanz — das Pyridin — gefunden, welche zwar in ihrer Constitution noch nicht erkannt, aber schon seit langer Zeit auf anderem Wege und aus anderen Materialien erhalten worden ist. Und es gewinnt diese Beziehung zum Pyridin noch dadurch an Interesse, dass, wie Laiblin[2]) kürzlich gezeigt hat, auch ein anderes Alkaloid, das Nicotin, unter ganz ähnlichen Bedingungen eine Pyridincarbonsäure $C_5H_4 . CO_2H$, die Nicotinsäure Weidel's, liefert. Die zahlreichen Oxydationsprodukte, welche von verschiedenen Chemikern aus den Chinaalkaloiden gewonnen worden sind, lassen sich also als Zwischenstationen betrachten auf dem weiten Wege, welcher von diesen Basen zum Pyridin führt, und habe ich mich bemüht, unsere bisherigen Kenntnisse von derartigen Zwischenprodukten, welche bei einer schrittweise verlaufenden Oxydation erhalten werden können, zu erweitern und zu vervollständigen.

Ich habe zunächst das Cinchonin mittelst Chromsäure oxydirt. Nach einer vorläufigen Mittheilung haben Rochleder und Skraup[3]) durch Behandlung des Cinchonins mit Chromsäure eine diamantglänzende Base von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ erhalten. Seitdem ist meines Wissens Nichts mehr über die Einwirkung der Chromsäure auf das Cinchonin publicirt worden.

50 g Cinchonin wurden in der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade nach und nach mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 2 l Wasser und so viel Schwefelsäure versetzt, als zur Bildung von schwefelsaurem Chromoxyd erforderlich ist. Es wurde stets, auch bei stärkerer Verdünnung des Oxydationsgemisches, Entwickelung von Kohlensäure beobachtet. Die Oxydation wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe sich klar in überschüssiger, kalter Natronlauge löste. Dies war gewöhnlich nach etwa 4 Stunden der Fall. Zur Abscheidung der Schwefelsäure, des Chromoxyds und noch nicht reducirter Chromsäure wurde das Produkt in überschüssiges Barytwasser eingegossen und damit einige Zeit lang gekocht. Man nimmt dabei einen an Acetamid

[1]) Diese Berichte XI, 824.
[2]) Diese Berichte X, 2136.
[3]) Chem. Centralblatt 1874, 422.

erinnernden Geruch wahr, jedoch wurde niemals Ammoniakgeruch beobachtet. Der überschüssige Baryt wird durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat eingeengt. Auf Zusatz von wenig Salzsäure fällt eine krystallisirte Säure, welche sich in überschüssiger Salzsäure wieder löst. Dieselbe krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen, seidenglänzenden Nadeln. Die Analyse sowie die Eigenschaften des schön indigblauen, sehr schwer löslichen Kupfersalzes, der Platindoppelverbindung und eine von Hrn. P. Friedländer unternommene, krystallographische Messung der Säure, welche sich aus kalter, wässeriger Lösung beim längeren Stehen in wohl ausgebildeten Krystallen des monosymmetrischen Systems ausgeschieden hatte, liess die Säure identisch erkennen mit der Cinchoninsäure $C_{20}H_{14}N_2O_4$, welche Weidel[1]) im Jahre 1874 durch anhaltendes Kochen von Cinchonin mit concentrirter Salpetersäure neben drei anderen, höher oxydirten, sehr stickstoffreichen Säuren erhalten und welche er nebst ihren Salzen ausführlich beschrieben hat.

Weidel giebt an, dass sich beim Erhitzen des cinchoninsauren Kalks flüchtige Produkte bilden, welche den Geruch der Chinolinbasen besitzen. Um über die Beziehung dieser Basen zur Cinchoninsäure zuverlässigen Aufschluss zu erhalten, destillirte ich bei 120° getrocknete Cinchoninsäure in Portionen von 5—7 g mit der 2—3fachen Menge gebrannten Kalks. Es trat nur schwache Verkohlung ein, und es destillirte eine braune Flüssigkeit über vom Geruche des Chinolins, in welcher in geringer Menge kleine Krystalle abgeschieden waren. Von diesen wurde die ölige Flüssigkeit abgesaugt, zur Abscheidung von wenig Pyrrol mit Säure gekocht, das alkalisch gemachte Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Aetzkali getrocknet und, nachdem der Aether abdestillirt war, rectificirt. Das fast farblos übergehende Destillat zeigte den Geruch des Chinolins und den constant bleibenden Siedepunkt 227—228° (uncorr.) bei 710 mm Bar. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_9H_7N.
N	10.7	10.85.

Aus 30 g Cinchoninsäure erhielt ich so 13 g reines, constant bei 227—228° siedendes Chinolin. Die Abspaltung des Chinolins erfolgt in so glatter Weise, dass die Halbirung der von Weidel für die Cinchoninsäure vorgeschlagenen Molekularformel $C_{20}H_{14}N_2O_4$ und die Auffassung derselben als Chinolinmonocarbonsäure

$$C_9H_6N(CO_2H) = C_{10}H_7NO_2,$$

zulässig erscheinen könnte. Saure Salze hat Weidel nicht rein erhalten können; zur Annahme der Formel $C_{20}H_{14}N_2O_4$ sah er sich veranlasst durch die Spaltung der Cinchoninsäure in Cinchomeronsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 173, 76.

$C_{11}H_8N_2O_2$ und Chinolsäure $C_9H_6N_2O_4$ bei Behandlung mit concentrirter Salpetersäure bei 130—140°.

Neben Chinolin findet sich in dem Destillat der Cinchoninsäure mit Kalk eine weit schwächere, krystallisirte Base, welche nach Absaugen der öligen Flüssigkeit durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit essigsaurem Natron von Chinolin befreit und durch Kochen mit Alkohol und Thierkohle in weissen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 192° erhalten wurde. Die Verbrennung ergab Zahlen, welche denen des Carbazols ziemlich nahe kommen. Jedoch zeigte die Base einen um 46° niedriger liegenden Schmelzpunkt, giebt nicht die charakteristische Carbazolreaction und unterscheidet sich endlich von diesem durch ihre wenn auch schwach basischen Eigenschaften. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag. Die Base löst sich auch in Aether. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N$
C	85.7 pCt.	86.2 pCt.
H	5.2 -	5.38 - .

Zu einer Stickstoffbestimmung reichte die vorhandene Menge nicht mehr aus.

Wird die Cinchoninsäure mit 3—4 Theilen Aetzkali und wenig Wasser geschmolzen, so schäumt sie stark auf und färbt sich bräunlich. Erhitzt man nicht zu lange, so tritt weder Ammoniak- noch Chinolingeruch auf. Die Schmelze löst sich klar in Wasser und aus der braunrothen Lösung fällt Salzsäure braune, voluminöse Flocken, welche sich von etwa noch unzersetzter Cinchoninsäure durch ihre Unlöslichkeit in verdünnten Säuren leicht trennen lassen. Zur Reinigung wird die neue Säure einige Male aus kochender, verdünnter Salzsäure und schliesslich aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie wird so in weissen, kurzen, sternförmig gruppirten oder in langen, feinen, verfilzten, seideglänzenden Nadeln erhalten. Die bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknete Säure ergab Zahlen, welche nahe einer Oxycinchoninsäure $C_{20}H_{14}N_2O_6$ (resp. Oxychinolincarbonsäure $(C_{10}H_7NO_3)$ entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C	63.7 pCt.	63.5 pCt.
H	4.16 -	3.7 -
N	6.9 -	7.4 -
O	—	25.4 -
		100.0 pCt.

Bestätigt wird diese Formel durch die Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes, welches auf Zusatz von $AgNO_3$ zu der Lösung des Ammoniaksalzes in weissen, beständigen Flocken fällt.

	Gefunden		Ber. f. $C_{10}H_6NO_3Ag$
C	40.8	—	40.54 pCt.
H	2.2	—	2.03 -
Ag	36.68	36.65 pCt.	36.5 -
N	—	—	4.73 -
O	—	—	16.22 -
			100.02 pCt.

Die Oxycinchoninsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich, von kochendem Wasser wird sie auch noch schwer gelöst, leichter von kochendem Alkohol und von heissem Eisessig. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Nädelchen. Die bisher untersuchten Salze sind sämmtlich in Wasser leichter löslich als die Säure selbst. Das Silbersalz löst sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung auf und scheidet sich beim Erkalten in weissen Schuppen oder Flocken aus. Die Baryt-, Kalk-, Blei-, Quecksilbersalze sind ziemlich leicht löslich. Auf Zusatz von Kupfervitriol zu einer Lösung des Baryt- oder Ammoniaksalzes fällt ein grünlich weisses Kupfersalz, welches aus kochendem Wasser in hellgrünen Nädelchen krystallisirt. Die Zusammensetzung des bei 140—150° getrockneten Salzes entspricht der Formel $(C_{10}H_6NO_3)_2Cu$.

	Gefunden	Berechnet
Cu	14.1 pCt.	14.4 pCt.

Mit Aetzkalk, Barythydrat oder Aetzkali erhitzt, zersetzt sich die Oxycinchoninsäure in complicirter Weise unter starker Verkohlung und schliesslicher Entwickelung von Ammoniak- und Chinolingeruch. Zur Constatirung einer Hydroxylgruppe in der Oxycinchoninsäure wurde dieselbe mit 5 Theilen Phosphorpentachlorid gemischt und einige Zeit auf 100—120° erwärmt. Durch Eingiessen des Produkts in Wasser, Kochen mit verdünnter Sodalösung und Thierkohle, Fällen des Filtrats mit Salzsäure und Umkrystallisiren des flockigen, weissen, voluminösen Niederschlags aus kochendem Alkohol wurde die Chlorcinchoninsäure in kurzen, weissen Nadeln erhalten. Die Analyse der bei 120° getrockneten Säure ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_6ClNO_2$
C	57.9 pCt.	57.83 pCt.
H	3.1 -	2.9 -
N	6.4 -	6.74 -
Cl	17.6 -	17.1 -
O	—	15.42 -
		99.99 pCt.

Die ausführlichere Beschreibung dieser Säure und ihrer Salze bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten, und muss ich es einstweilen unentschieden lassen, ob der Oxy- und Chlorcinchoninsäure die dop-

pelte oder einfache Molekularformel zukommt, ob $C_{28}H_{12}(OH)_2N_2O_4$ und $C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_4$ oder $C_{10}H_6(OH)O_2$ und $C_{10}H_6ClNO_2$.

Wird die Oxycinchoninsäure mit 7—8 Theilen Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und 1 Th. amorphen Phosphors während 3—4 Stunden auf 180° erwärmt, so erhält man aus dem Filtrat vom Phosphor, welches sich schon auf Wasserzusatz trübt, einen flockigen, hellgelblichen Niederschlag einer schwachen Base, mit deren Studium ich zur Zeit noch beschäftigt bin. Ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und ihren sonstigen Reactionen nach scheint sie identisch zu sein mit einem aus Chinolin durch Reduction mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung erhaltenen Produkte, welches auf Zusatz von Wasser in voluminösen, gelben Flocken ausfällt. Beide Produkte lösen sich in Salzsäure und Schwefelsäure und fallen auf Zusatz von essigsaurem Natron aus. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen Niederschlag. Ihre verdünnte, schwefelsaure Lösung giebt mit einem Tropfen einer Lösung von salpetrigsaurem Natron eine röthliche Färbung und nach einiger Zeit scheiden sich röthlich gelbe Flocken ab. Alkoholische Lösungen geben mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag, mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag. Werden die beiden Basen in Wasser suspendirt mit frisch gefälltem Silberoxyd gekocht, so nimmt man deutlich den Chinolingeruch wahr. Sind die durch Reduction der Oxycinchoninsäure und des Chinolins entstehenden Produkte identisch, so muss aus ersterer Kohlensäure abgespalten und gleichzeitig die Hydroxylgruppe durch den Jodwasserstoff reducirt werden. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reduction eintritt und mit der andererseits das (OH) bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid durch Cl vertreten wird — eine Reaction, welche nahe quantitative Ausbeute an Chlorcinchoninsäure ergiebt, — lässt die Oxycinchoninsäure mehr den fetten als den aromatischen, der Salicylsäure analog constituirten Oxysäuren verwandt erscheinen.

---

29. W. Weith: Constitution und Synthese des Carbotriphenyltriamins.

(Mittheilung aus dem Univ.-Laborat. in Zürich.)

(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

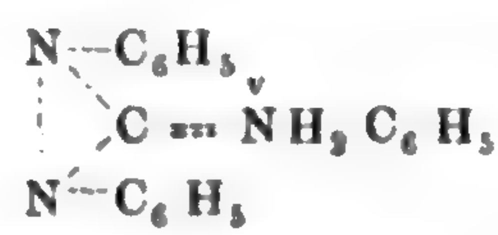
Das Carbotriphenyltriamin ($C_{19}H_{17}N_3$) wurde 1858 von Hofmann[1]) neben Rosanilin erhalten, als er Chlorkohlenstoff (CCl_4) auf Anilin einwirken liess. Später stellte Basset[2]) aus Chlorpikrin und Anilin dieselbe Base dar; sie wurde von jeher den substituirten Guanidinen zugezählt, als triphenylirtes Guanidin betrachtet. Diese Annahme

[1]) Chem. Centralblatt 1858, S. 863.
[2]) Ann. Ch. u. Ph., Bd. 138, S. 255.

erhielt eine Bestätigung durch die von Hofmann[1]) ausgeführte Synthese des Guanidins par excellence mittelst Chlorpikrin und Ammoniak. Das Carbotriphenyltriamin liefert, wie ich gezeigt habe[2]), beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien, unter Wasseraufnahme, neben Kohlensäure nur Anilin, es kann also in ihm, wie im isomeren α-Triphenylguanidin, welches bekanntlich die gleichen Spaltungsprodukte giebt, mit jedem Stickstoffatom nur ein Benzolrest in Verbindung stehen. Hiernach ergab sich für das α-Triphenylguanidin sowie für das Carbotriphenyltriamin die gleiche Constitutionsformel

$$C(NC_6H_5)(NHC_6H_5)_2.$$

Da physikalische Isomerie nicht vorliegt[3]) blieb dieser Umstand völlig unerklärlich. Wesentlich um der Isomerie beider Basen Ausdruck zu geben, betrachtete ich das Carbotriphenyltriamin als das ächte symmetrische Triphenylguanidin, während ich für die zweite Base als möglich die Formel



aufstellte, eine Formel, welche die nahen Beziehungen des α-Triphenylguanidins zum Carbodiphenylimid darstellt, namentlich auch sein dem der Ammoniumverbindungen ähnliches Verhalten bei der Destillation einfach erklärt. Ich hoffte diese Formel bestätigen zu können durch Darstellung eines Dimethyltriphenylguanidins, das durch Addition von Dimethylanilin an Carbodiphenylimid entstehen und bei der Destillation etc. in die beiden Componenten sich spalten sollte. Vielfache in dieser Richtung angestellte Versuche sind indess erfolglos geblieben, und so kam ich auf die schon früher[4]) von mir geäusserte Vermuthung zurück, das Carbotriphenyltriamin möge das Derivat einer Amidobenzoësäure und nach Formel:

$$NH_2 . C_6H_4 . C(NC_6H_5) . (NHC_6H_5)_2$$

constituirt sein, während für das α-Triphenylguanidin die frühere Structurformel

$$C(NH . C_6H_5)_2(NC_6H_5)$$

zu reserviren sei. Die nachstehend beschriebenen Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Die angeführte Formel, welche das Carbotriphenyltriamin als das diphenylirte Amidin einer Amidobenzoësäure erscheinen lässt, setzt voraus, dass bei seiner Bildung eine Kohlenstoffvalenz des Perchlormethans in den aromatischen Kern eines Anilinmoleküls eingreift, während die drei übrigen für Wasserstoff in die Amido-

[1]) Daselbst Bd. 139, S. 107.
[2]) Diese Ber. X, 858.
[3]) Daselbst S. 360.
[4]) Diese Ber. X, 402.

gruppen zweier weiterer Anilinmoleküle eintreten. Die Analogie liess es von vornherein als wahrscheinlich erscheinen, dass der an den aromatischen Kern tretende Rest sich zur Amidogruppe para stellen würde, und dass das Carbotriphenyltriamin sich von der Paramidobenzoësäure ableiten würde, durch Austausch von O und OH gegen die Reste NC_6H_5 und NHC_6H_5.

Synthese des Carbotriphenyltriamins aus Paranitrobenzoësäure und Anilin.

Da die Hofmann'sche Reaction zur Darstellung von Amidinen (Einwirkung von Phosphortrichlorür auf eine Mischung von Säure und Amin) bei Anwendung von Paramidobenzoësäure Nebenreactionen zwischen dem Amido- und Carboxylcomplex der Amidosäure selbst befürchten liess, wurde zu den Versuchen Paranitrobenzoësäure angewandt und das Reactionsprodukt später amidirt. Die zu den Versuchen dienende Nitrosäure war durch Oxydation von Paranitrotoluol dargestellt worden; sie hatte den richtigen Schmelzpunkt von 238°. Die zur Reaction gebrachten Ingredienzmengen entsprachen der Gleichung:

$$3C_6H_4NO_2COOH + 6C_6H_5NH_2 + 2PCl_3 =$$
$$2PH_3O_3 + 3C_6H_4NO_2 . C(NC_6H_5)(NHC_6H_5) + 6HCl.$$

Die Mischung wurde 2 Stunden lang im Oelbade auf 180—190° erhitzt (bei niedrigerer Temperatur scheint die Einwirkung bei der Bildung von Paranitrobenzanilid stehen zu bleiben). Die rohe Reactionsmasse ist von tiefblauer Farbe und etwas metallglänzend; an Wasser giebt sie merkliche Mengen von salzsaurem Rosanilin [1]) ab, das in Substanz dargestellt und durch seine Eigenschaften und Reactionen charakterisirt werden konnte; ausserdem enthält sie einen blauen Farbstoff, der grosse Aehnlichkeit mit dem Violanilin zeigt. Von einer Untersuchung des entstandenen Nitroderivates wurde abgesehen. Da der Verbindung zweifellos basische Eigenschaften abgehen (schon das Diphenylamidin der Benzoësäure bildet keine wasserbeständigen Salze [2]) wurde sie durch Kochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure von Unverändertem und von gebildeten Nebenprodukten möglichst befreit und dann

---

[1]) Diese Bildung von Fuchsin bei Gegenwart des wasserentziehenden Chlorphosphors erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} .NO_2 \\ .C \begin{cases} OH \\ O \end{cases} \end{cases} + 2C_6H_5NH_2 = 2H_2O + C_6H_4 \begin{cases} .NO_2 \\ .C \begin{cases} C_6H_4 . NH_2 \\ C_6H_4 \\ NH \end{cases} > \end{cases}$$

und die dann, durch die gebildete phosphorige Säure, erfolgende Amidirung der Nitrogruppe. Nach angestellten Versuchen liefert Nitrobenzol, wenn mit phosphoriger Säure auf 180—190° erhitzt, deutlich nachweisbare wenn auch kleine Mengen von Anilin.

[2]) A. W. Hofmann, Chem. Centralbl. 1866, S. 810.

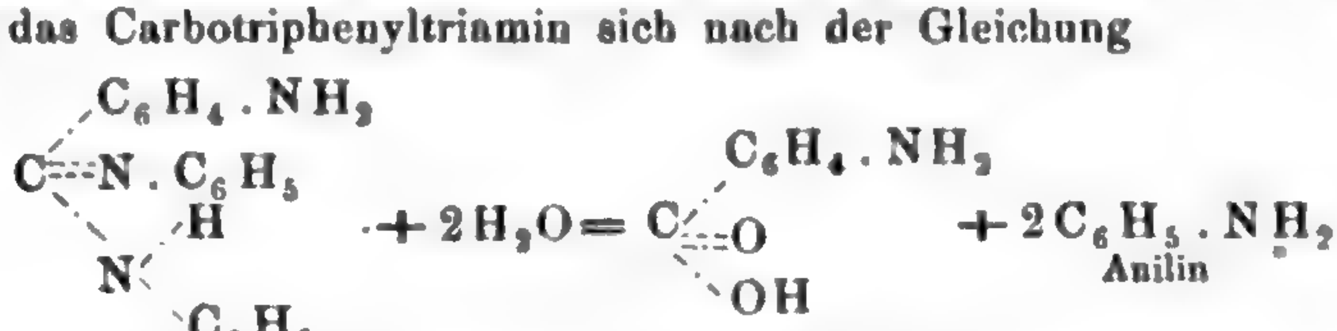
direct mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die entzinnte, farblose Lösung befreite man durch Eindampfen, bis zur völligen Trockene wobei sie sich bräunlichgelb färbt, von überschüssiger Salzsäure, und entfärbte das hinterbliebene salzsaure Salz durch Behandeln mit Thierkohle. Dasselbe wurde dann in langen, farblosen Nadeln erhalten, die sich als vollkommen identisch mit dem Chlorhydrat des Carbotriphenyltriamins erwiesen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3HCl$.
Chlorwasserstoff	11.20	11.94 pCt.	11.28 pCt

Das Salz löste sich schwer in kaltem, leichter in heissem sowie in salzsäurehaltigem Wasser; es sublimirte vor dem Schmelzen, welches bei 280—282° eintrat, reagirte neutral, lieferte durch Umsetzung mit Kalium- oder Silbernitrat ein in feinen, farblosen Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz, und verhielt sich, wie sorgfältige Vergleichung zeigte, in jeder Beziehung wie das Chlorhydrat der aus Chlorkohlenstoff und Anilin entstehenden Verbindung. Die aus dem Salz abgeschiedene Base schmolz zunächst bei 196°, durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnte ihr Schmelzpunkt bis auf 198° gehoben werden. In Alkohol war sie ziemlich schwer löslich und krystallisirte daraus in feinen, farblosen Nädelchen. Genau ebenso verhielt sich das als Vergleichsobject dienende, reine Carbotriphenyltriamin. Der Stickstoffgehalt ergab sich zu 14.70 pCt. (berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$ 14.98 pCt.)

Spaltung des Carbotriphenyltriamins in Paramidobenzoësäure und Anilin.

Bekanntlich werden die Amidine beim Erhitzen mit Mineralsäuren leicht unter Wasseraufnahme zersetzt, indem die Carbonsäuren und Amine, aus denen sie hervorgehen, entstehen. Es war somit zu erwarten, dass das Carbotriphenyltriamin sich nach der Gleichung



Carbotriphenyltriamin   Paramidobenzoësäure

spalten lassen würde. Allerdings habe ich früher nachgewiesen, dass das Carbotriphenyltriamin bei 190—195° durch wässrige Salzsäure vollständig unter Bildung von Anilin und Kohlensäure zerlegt wird, aber diese Thatsache steht keineswegs mit einer vorgängigen Entstehung von Paramidobenzoësäure in Widerspruch, da letztere, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, schon unterhalb der erwähnten Temperatur von Salzsäure in Kohlensäure und Anilin gespalten wird. Nach zahlreichen fruchtlosen Versuchen, bei denen entweder gar keine oder eine zu weit gegangene Zersetzung beobachtet wurde, gelang es

mir in der That zu constatiren, dass bei 155—160° das Carbotriphenyltriamin glatt im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird.

Die zu den Versuchen dienende Base war nach Hofmann's Vorschrift aus Anilin und Chlorkohlenstoff dargestellt worden, sie war, wie die Analyse des Chlorhydrats und eine Schmelzpunktsbestimmung lehrten, vollkommen rein. Wird dieselbe mit mässig concentrirter Salzsäure (gleiche Volume Wasser und rauchende Salzsäure) ca. 12—15 Stunden auf 155—160° erhitzt, dann ist die Zersetzung vollkommen. Die Versuchsröhren öffnen sich entweder ohne oder unter nur sehr schwachem, von Kohlensäure herrührendem Druck. Der Röhreninhalt hinterlässt beim Verdampfen eine kaum gefärbte, aus den Chlorhydraten des Anilins und der Paramidobenzoësäure bestehende Krystallmasse. Das Anilin wurde mittelst Ammoniak und Destillation mit Wasserdampf abgeschieden und durch den Siedepunkt und die bekannten Reactionen identificirt. Der mit etwas Thierkohle behandelte, stark concentrirte Destillationsrückstand lieferte nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine reichliche Krystallisation von sehr langen, feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich als Paramidobenzoësäure erwiesen. Die Identität wurde durch genaue Vergleichung mit einem aus reiner Paranitrobenzoësäure erhaltenen Produkte festgestellt. Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften war vollkommen. Der Schmelzpunkt der Säure wurde, den Angaben Beilstein's entsprechend, zu genau 186—187° gefunden. In heissem Wasser war die Säure sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich; sie liess sich den wässrigen Lösungen durch Aether entziehen. Mit Ammoniak bildet sie ein mässig leicht lösliches Salz. Neutrales Kupferacetat lieferte einen zunächst flockigen, später dicht und sehr dunkel werdenden Niederschlag, der im Aussehen an Schwefelkupfer erinnerte (Beilstein). In verdünnter Salzsäure löste sich die erhaltene Säure namentlich beim Erwärmen sehr leicht, in concentrirter Säure dagegen weit schwieriger. Beim Erkalten krystallisirten aus der salzsauren Lösung kleine, farblose, lebhaft glänzende Kryställchen; durch Verdunsten wurden dagegen grössere, dickspiessige, etwas gefärbte Krystalle von salzsaurer Paramidobenzoësäure erhalten. Die Analyse der reinen Verbindung ergab:

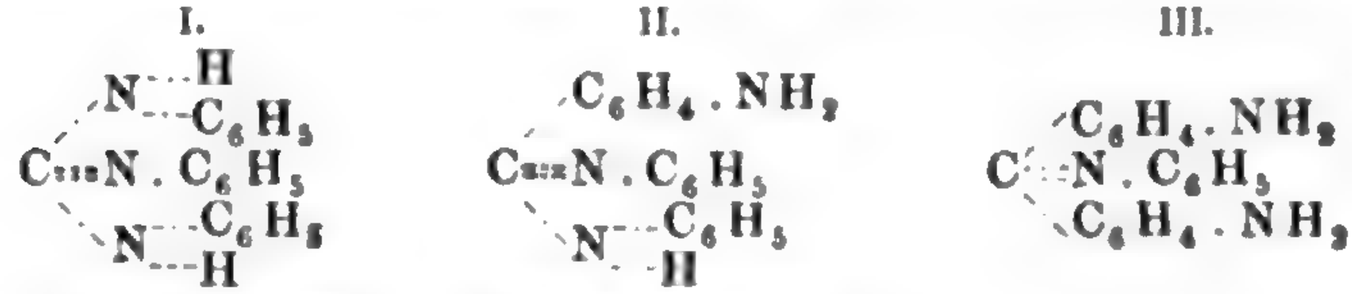
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NCO_2 \cdot HCl$
Chlor	20.67 pCt.	20.46 pCt.

Durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure auf 160° wurde die Säure langsam und theilweise, bei 180° dagegen rascher und vollständig in Kohlensäure und Anilin zersetzt. Genau ebenso verhielt sich Paramidobenzoësäure, die aus der Nitrosäure dargestellt worden war.

Nach den geschilderten Versuchen muss das Carbotriphenyltriamin wohl unbedingt als das diphenylirte Amidin der Paramidobenzoësäure aufgefasst werden. Bemerkenswerth ist das verschiedene Verhalten

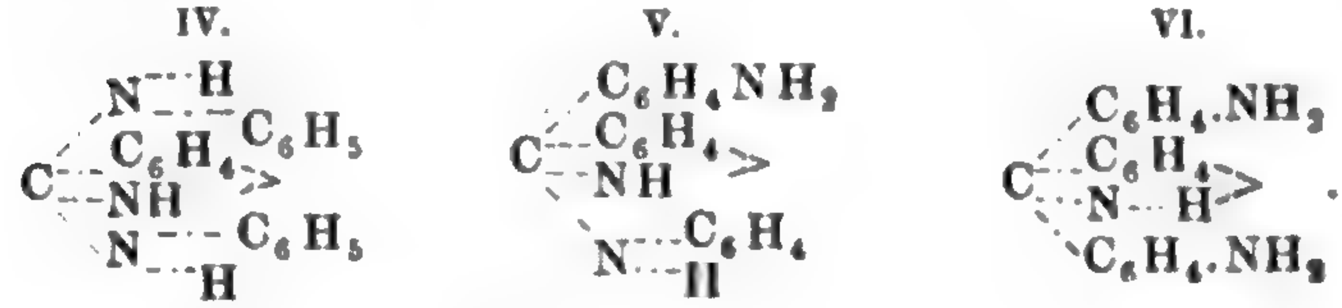
einerseits des Schwefelkohlenstoffs, anderseits des Chlorkohlenstoffs gegen Anilin. Während durch ersteren ausschiesslich an Stickstoff gebundener Wasserstoff von Kohlenstoff substituirt wird und seine Reaction mit der Bildung von α-Triphenylguanidin abschliesst, greift das Kohlenstoffatom des Perchlormethans gleichzeitig in die Amidogruppe und den aromatischen Kern des Anilins ein, und indem es in parallelen Reactionen für ein oder drei Benzolwasserstoffatome eintritt, erzeugt es neben einander Carbotriphenyltriamin und Rosanilin. Nach einer dritten isomeren Base die durch Substitution von zwei Benzolwasserstoffatomen durch Kohlenstoffvalenzen (III) sich bilden würde, habe ich bisher unter den Reactiosprodukten des Chlorkohlenstoffs auf Anilin vergeblich gesucht; möglicherweise gehört die von Sell[1]) und Zierold aus Isocyanphenylchlorid und Anilin erhaltene Base in diese Kategorie. α-Triphenylguanidin und Rosanilin sind das Anfangs- und Endglied einer Reihe von sechs[2]) isomeren Basen, die durch Eintreten eines Kohlenstoffatomes in drei Anilinmoleküle entstehen, Carbotriphenyltriamin bildet ein Zwischenglied der Reihe, während die übrigen von der Theorie angedeuteten Intermediären noch unbekannt sind:

I. II. III.



α-Triphenylguanidin — Carbotriphenyltriamin

IV. V. VI.



Rosanilin.

Zürich, December 1878.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1228.

[2]) Abgesehen von Ortsisomeren; selbstverständlich werden aus Ortho- und Metanitrobenzoësäure Isomere des Carbotriphenyltriamins zu erhalten sein. Das Orthoderivat habe ich bereits dargestellt, jedoch nicht näher untersucht.

30. E. Salkowski und H. Salkowski: Ueber die Bildung von Hydrozimmtsäure bei der Pankreasverdauung.

(Eingegangen am 17. Januar.)

Vor Kurzem[1]) hat der Eine von uns (E. S.) darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Pankreas-Fäulniss der Hornsubstanz und des Eiweiss eine aromatische Säure entsteht. Die aus der Hornsubstanz (Wolle) erhaltene Säure hat sich nach der Untersuchung des Anderen[2]) (H. S.) als Phenylessigsäure (Alphatoluylsäure) erwiesen; sie war mit Wasserdämpfen flüchtig, schmolz bei 76—77° und gab bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Bezoësäure. Das Silbersalz entsprach der Formel $C_6H_5.CH_2.CO_2Ag$

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.03 pCt.	44.44 pCt.

Wir haben jetzt diesen Gegenstand weiter verfolgt und zunächst die bei der Pankreasverdaunng des Eiweiss entstehende Säure näher untersucht. Als Material diente fettfreies, mit Alkohol und Wasser erschöpftes und dann getrocknetes Muskelfleischpulver. 125 g desselben wurden mit 3 l Wasser, 9 g Na_2CO_3 und der Pankreasdrüse eines Hundes 13 Tage bei 40 bis 45° digerirt, alsdann aufgekocht und vom coagulirten Eiweiss abcolirt.

Indem wir uns vorbehalten, die weitere Verarbeitung des Produkts an einem andern Orte zu beschreiben, erwähnen wir hier nur, dass die entstandenen Säuren, nach Abscheidung der höheren Fettsäuren in Form ihres Barytsalzes, durch fractionirte Destillation getrennt wurden. Die hierbei erhaltenen, niedriger siedenden Antheile scheinen im Wesentlichen aus Buttersäure und Valeriansäure[3]) zu bestehen. Die oberhalb 250° aufgefangene Fraction erstarrte beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Abpressen 0.7 g blendend weisse Krystalle lieferte. Die so erhaltene Säure ist Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure). Sie scheidet sich aus concentrirter, warmer, wässeriger Lösung als ein Oel, aus verdünnter in langen, glänzenden Nadeln aus. Sie schmilzt bei 47—48°, giebt bei der Oxydation Benzoësäure, mit Salpetersäure eine Nitrosäure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 161° schmilzt (Paranitrohydrozimmtsäure schmilzt bei 163—164°). Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Silbersalz entsprach der Formel $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOAg$

	Gefunden	Berechnet
Ag	41.58 pCt.	42.02 pCt.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. II, S. 420.
[2]) a. a. O.
[3]) Vgl. Nencki, diese Berichte VIII, 726.

In derselben Weise wird die Phenylpropionsäure auch aus frischem Fleisch erhalten.

Ob die Phenylessigsäure der Hornsubstanz, die Phenylpropionsäure dem Eiweiss als eigenthümliches Zersetzungsprodukt zukommt oder ob der Verlauf der Fäulniss in dieser Hinsicht ein wechselnder sein kann, müssen weitere Versuche lehren.

Was die Entstehung der Säuren betrifft, so weisen wir auf die nahe Beziehung der Phenylessigsäure zum Indol hin, welche neuerdings durch Baeyer[1]) in so helles Licht gesetzt ist. Es erscheint danach kaum zweifelhaft, dass das Indol und die Phenylessigsäure auch bezüglich ihres Vorkommens bei der Pankreasfäulniss in einem genetischen Zusammenhang stehen, der vielleicht durch Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse beider Substanzen zu verschiedenen Zeitpunkten der Fäulniss aufgeklärt werden könnte. Es sind hierbei mehrere Möglichkeiten denkbar, auf die hier zunächst nicht eingegangen werden soll. — In ähnlicher Weise könnte die Phenylpropionsäure mit dem Skatol in Beziehung stehen, dem nach Nencki's[2]) neuesten Angaben die Formel C_9H_9N zukommt. —

Es liegt nahe, anzunehmen, dass sich auch im Darmkanal Phenylpropionsäure bildet, namentlich bei Pflanzenfressern. — Betreffs des weiteren Verhaltens liegen verschiedene Möglichkeiten vor; sie kann unverändert ausgeschieden oder zu Phenylessigsäure oder zu Benzoësäure (Phenylameisensäure) oxydirt werden resp. als Hippursäure im Harn erscheinen[3]). Es wäre damit für das constante Auftreten aus Hippursäure im Harn bei ausschliesslicher Fütterung mit Fleisch[4]) eine Erklärung gewonnen und auch für die Pflanzenfresser möchte diese Quelle der Hippursäure wohl mit in Betracht kommen. Wir behalten uns die Anstellung weiterer Versuche vor, welche darauf abzielen, die Entstehung der beiden, sowie etwaiger homologer Säuren bei der Pankreasfäulniss und Entstehung und Verhalten derselben im Thierkörper aufzuklären und werden zunächst über das Resultat von Fütterungsversuchen berichten, die bereits im Gange sind.

Berlin, Chem. Laborat. des patholog. Instituts.

Münster i. W., Chem. Laborat. der Akademie.

---

[1]) Diese Berichte XI, 582.

[2]) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1878, No. 47.

[3]) Auch an eine Abspaltung von Phenol ist zu denken.

[4]) Diese Berichte XI, 500.

31. Carl Stünkel: Ueber das Daphnetin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXXXIX; vorgetr. von Hrn. Tiemann.]

In der Rinde von Daphne alpina und Daphne Mezereum findet sich eine krystallisirbare Substanz, welche den Namen Daphnin erhalten hat und von Zwenger[1]) als ein Glucosid charakterisirt worden ist. Rochleder[2]) hat später gezeigt, dass das Daphnin dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Aesculin besitzt, und dass die Zusammensetzung beider Glucoside durch die Formel $C_{15}H_{16}O_9 + 2aq$ wiedergegeben werden kann. Auch die aus dem Aesculin und Daphnin bei der Abspaltung von Zucker entstehenden Körper, Aesculetin und Daphnetin, sind procentisch gleich zusammengesetzt; die bei der Analyse dieser Substanzen erhaltenen Resultate finden in der Formel $C_9H_6O_4 + aq$ ihren einfachsten Ausdruck. Aesculetin sowie Daphnetin zeigen untereinander und mit dem nach der Formel $C_9H_6O_3$ zusammengesetzten Umbelliferon einige bemerkenswerthe Analogien in ihrem chemischen Verhalten; diese Verbindungen besitzen sämmtlich nur schwach saure Eigenschaften, wirken in gleicher Weise auf Silbersalze und alkalische Kupferlösung ein, geben in wässeriger Lösung, mit Bleiacetat resp. basischem Bleiacetat versetzt, ähnlich zusammengesetzte Niederschläge und werden durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Wässerige Lösungen von Umbelliferon und Aesculetin zeigen eine nahezu gleiche, blaue Fluorescenz. Endlich verdient noch hervorgehoben zu werden, dass bereits Zwenger[3]) auf einen beim Erhitzen von Daphnetin und Umbelliferon auftretenden, eigenthümlichen Cumaringeruch aufmerksam gemacht hat.

Versuche von Tiemann und Lewy[4]) hatten im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass das Umbelliferon das sich vom Resorcin ableitende Oxycumarin sei; inzwischen ist es den HHrn. Ferd. Tiemann und C. L. Reimer, wie dieselben mir gütigst mitgetheilt haben, gelungen, die Identität der aus dem Resorcylaldehyd mittelst der Natriumacetat-Essigsäureanhydrid-Reaction dargestellten, von Tiemann und Lewy zunächst als β-Umbelliferon bezeichneten Verbindung mit dem Umbelliferon aus Galbanumharz definitiv nachzuweisen. Es liegt danach die Vermuthung nahe, dass die dem Umbelliferon in vieler Beziehung ähnlichen Substanzen, Aesculetin und Daphnetin, deren mögliche einfachste Formel sich von der des Umbelliferons durch einen Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet, ebenfalls cumarinartige Verbindungen sind, welche zu zwei trihydroxylirten Benzolen in derselben Beziehung, wie das Umbelliferon zum Resorcin, stehen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXV, 1.

[2]) Berichte der Wiener Akademie 1863.

[3]) Ann. Chem. Pharm. CXV, 16.

[4]) Diese Berichte X, 2218.

Hr. Dr. Tiemann hat mich daher veranlasst, das Daphnetin einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Obschon ich dieselbe zu einem Abschluss nicht habe bringen können, theile ich doch die erhaltenen Resultate schon jetzt mit, weil ich verhindert bin, die begonnene Arbeit weiter fortzusetzen.

Ein geeignetes Rohmaterial für die Darstellung von Daphnin ist das im Handel vorkommende, pharmaceutischen Zwecken dienende alkoholische Extract der Seidelbastrinde (Extract. Daph. Mez. spir.). Das Daphnin kann daraus durch vollständiges Verdunsten des Alkohols, Auskochen des Rückstandes mit Wasser, Fällen der in die wässerige Lösung übergegangenen Verunreinigungen mit neutralem Bleiacetat, Niederschlagen des in der Lösung zurückbleibenden Daphnins durch Kochen mit basischem Bleiacetat und Entbleien der dabei erhaltenen, schwer löslichen Bleiverbindung des Daphnins mit Schwefelwasserstoff isolirt werden. Das Daphnin ist, wie bereits Zwenger gezeigt hat, ein wohlcharakterisirtes Glucosid und läfst sich sowohl durch Emulsin, als auch durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure in Daphnetin und gährungsfähigen Zucker spalten. Da es sich im vorliegenden Falle ausschliesslich um die Untersuchung von Daphnetin handelte, habe ich von der Isolirung des Daphnins Abstand genommen und nach Zwenger's Vorgange das käufliche Extract der Seidelbastrinde direct auf Daphnetin verarbeitet. Zu dem Ende wurde dasselbe in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit Salzsäure erhitzt, um eine Spaltung des vorhandenen Daphnins herbeizuführen. Man darf von der Chlorwasserstoffsäure keinen gar zu grofsen Ueberschufs anwenden, da dieselbe im concentrirten Zustande bei höherer Temperatur zersetzend auf das gebildete Daphnetin einwirkt. Ich dampfte die Flüssigkeit schliesslich auf dem Wasserbade ein, bis nur noch Spuren von Salzsäure entwichen.

Der schwarze, kohlige Rückstand wurde wiederholt mit Wasser ausgekocht; die rothbraunen Auszüge wurden vereinigt und bis auf ein nicht allzu grosses Volum eingeengt. Zwenger hat aus der resultirenden, concentrirten Lösung direct unreines Daphnetin auskrystallisiren lassen und dasselbe dabei als schwarzbraunen, nach längerem Stehen sich absetzenden Niederschlag erhalten. Ich habe es zweckmässiger gefunden, aus der concentrirten Flüssigkeit durch Zusatz einer geringen Menge neutralen Bleiacetats die Verunreinigungen, Farbstoffe etc. zunächst zu entfernen und darauf durch weitere fractionirte Fällungen alsbald die Verbindung des Daphnetins mit Bleioxyd darzustellen. Der letzte so erhaltene Niederschlag gab bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff sogleich ein ziemlich reines Daphnetin, während die aus den vorhergehenden Niederschlägen erhaltenen Producte behufs Darstellung einer reinen Verbindung einer mehrmaligen Behandlung mit Bleiacetat unterworfen werden mussten. Kochen der Lösung des rohen Daph-

netins mit Thierkohle beschleunigt seine Gewinnung im reinen Zustande.

Die von Zwenger angegebenen Eigenschaften dieses Körpers habe ich durchweg bestätigt gefunden. Das Daphnetin ist in kochendem Wasser und noch leichter in verdünntem, heissem Alkohol löslich, es krystallisirt aus den genannten Lösungsmitteln in schwach gelblich gefärbten, stark lichtbrechenden Prismen. Von Aether wird es äusserst wenig, von Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff nur spurenweis gelöst. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure nehmen bei gewöhnlicher Temperatur das Daphnetin mit rother Farbe auf, Wasser scheidet es aus diesen Lösungen unverändert ab. Durch mehrstündiges Digeriren mit Salzsäure bei 100° wird das Daphnetin in amorphe, leicht veränderliche Producte umgewandelt. Das Daphnetin wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe gelöst, nach längerem Stehen an der Luft scheiden Säuren aus diesen Lösungen kein Daphnetin mehr ab.

Die in wässerigen Daphnetinlösungen durch Calcium- und Bariumhydroxyd, sowie durch Bleiacetat erzeugten, gelben Niederschläge erleiden bei längerem Stehen und beim Waschen mit Wasser Zersetzung. Silbernitrat und alkalische Kupferoxydlösung werden von Daphnetin schnell reducirt. Neutrale Eisenoxydsalze rufen in wässeriger Daphnetinlösung eine grüne Färbung hervor, welche auf Zusatz von verdünntem Natriumcarbonat in roth übergeht. Das Daphnetin schmilzt im Capillarrohr bei 253—256° (uncorr.), jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung. Die Analyse des nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 170° getrockneten Präparates lieferte Zahlen, welche der Formel $C_9H_6O_4$ entsprechen.

	Berechnet für $C_9H_6H_4$	Gefunden
C	60.67 pCt.	60.80 pCt.
H	3.37 -	3.52 - .

Die aus Rohmaterial von verschiedenen Bezugsquellen erhaltenen Ausbeuten an Daphnetin wechselten sehr und waren in keinem Falle bedeutend. Da ferner im Handel nur einige Kilo des Extractes der Seidelbastrinde aufzutreiben waren, konnte ich zu jedem einzelnen der von mir angestellten Versuche nur eine sehr begrenzte Menge Daphnetin verwenden. Es war mir aus diesem Grunde häufig unmöglich, die nicht sofort deutlich sprechenden Versuche durch Wiederholen völlig klar zu stellen.

Derivate des Daphnetins.

Schon der im Verhältniss zu dem vorhandenen Wasserstoff und Sauerstoff hohe Kohlenstoffgehalt des Daphnetins deutet an, dass diese Verbindung der aromatischen Reihe angehört; gleichwohl führten Versuche, das Daphnetin durch die Kalischmelze als ein Derivat des Ben-

zols zu charakterisiren, zu keinem bestimmten Resultat. Der Lösung der Kalischmelze konnte allerdings nach dem Ansäuren durch Aether eine kleine Menge eines Oeles von phenolartigen Eigenschaften entzogen werden, welches sich jedoch mit keinem der bekannten mono-, di- oder trihydroxylirten Phenole identificiren liess.

Nun zeigt das Daphnetin selbst bei der Bildung von Salzen u. s. f. das Verhalten eines Phenoles; ich habe daher weiter die Anzahl der darin vorhandenen Phenolhydroxyle durch Austausch von Wasserstoff gegen Acetyl zu bestimmen versucht.

Monoacetyldaphnetin $C_9H_5(C_2H_3O)O_4$.

Kocht man Daphnetin mit einem Ueberschuss von Acetanhydrid, oder digerirt man dasselbe bei 100° mit Acetylchlorid, so löst es sich mit röthlicher Farbe auf, und nach Ablauf einiger Stunden hat sich ein Theil desselben in die Acetylverbindung verwandelt. Man entfernt überschüssiges Anhydrid resp. Acetylchlorid, indem man das Reactionsproduct in kaltes Wasser giesst, wobei sich ein schmutziges, bald erstarrendes Oel abscheidet. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Eisessig und aus Alkohol erhält man beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels centimeterlange, biegsame, etwas gelb gefärbte Prismen, während sich aus heissgesättigter Lösung kleine, glänzende Nadeln absetzen.

Die Verbindung schmilzt bei 129—130° (uncorr.); ist äusserst leicht löslich in Eisessig, Aether, Chloroform und Benzol; schwieriger in Alkohol; gegen Alkalien zeigt sie sich nicht sehr beständig; sie löst sich schon in der Kälte in Natriumhydroxyd mit rother Farbe. Eine grüne Färbung ihrer alkoholischen Lösung durch Eisenoxydsalze ist nicht mehr wahrzunehmen. —

Die Analyse der über conc. Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	I.	II.
C	60.34 pCt.	59.83 pCt.
H	4.06 -	3.96 - .

Es berechnen sich für:

	Monoacetyldaphnetin.	Diacetyldaphnetin.	Triacetyldaphnetin.
C	60.00 pCt.	59.54 pCt.	59.21 pCt.
H	3.64 -	3.82 -	3.95 - .

Da somit die Analyse keinen Aufschluss darüber giebt, welche der drei möglichen Verbindungen vorliegt, zersetzte ich die Acetverbindung durch Kochen mit Wasser und reinem Magnesiumhydrat und erschloss die vorhandene Acetylmenge aus dem durch die zurückgebildete Essigsäure gelösten Magnesiumhydrat, nachdem ich vorher festgestellt hatte, wie viel Magnesiumhydrat durch Kochen mit Wasser und reinem Daphnetin unter sonst gleichen Bedingungen in Lösung

gebracht wird. Aus der in dem einen und anderen Falle erhaltenen Lösung wurde in bekannter Weise phosphorsaures Ammon-Magnesium gefällt, dessen Menge ich nach Ueberführung in pyrophosphorsaures Magnesium durch Wägen bestimmte.

Für eine nach der Formel $C_9H_5(C_2H_3O)O_4$ zusammengesetzte Verbindung berechnet sich ein Acetylgehalt von 19.55 pCt.; auf die angegebene Weise habe ich in der untersuchten Substanz 19.74 pCt. Acetyl (C_2H_3O) gefunden.

Das Daphnetin löst 1 Aequivalent = ½ Mol. Magnesiumhydrat auf; nach diesen Versuchen ist in demselben, wenn die Formel $C_9H_6O_4$ seiner Moleculargrösse entspricht, nur ein Hydroxyl vorhanden, dessen Wasserstoff leicht durch Acetyl, resp. Metalle ersetzt werden kann.

Um über die Anzahl der im Daphnetin durch Brom vertretbaren Wasserstoffatome Aufschluss zu erhalten, habe ich Brom einwirken lassen. Da durch dieses Agens das Daphnetin leicht verändert wird, wurde der Versuch mit dem beständigeren Acetyldaphnetin angestellt.

Tetrabrommonoacetyldaphnetin $C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$.

Digerirt man Acetyldaphnetin mit einer Lösung von Brom in sehr verdünntem Alkohol bei 100°, so setzen sich nach Verlauf einiger Stunden aus der entfärbten Flüssigkeit Krystalle ab, welche sich beim Erkalten nur um wenig vermehren und sich durch eine auffallende Unlöslichkeit in Weingeist, Aether, Chloroform etc. auszeichnen. Nachdem ich das Reactionsproduct mit diesen Agentien wiederholt ausgekocht hatte, um adhärirendes Brom und Acetyldaphnetin zu entfernen, trocknete ich dasselbe bei 100° und erhielt nunmehr bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	
C	24.77	24.68	—	—	pCt.
H	0.86	0.89	—	—	-
Br	—	—	59.12	59.64	- .

Für die Verbindung $C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$ berechnen sich:

C	24.64	pCt.
H	0.75	-
Br	59.70	- .

Die Verbindung schmilzt bei etwa 290° unter Zersetzung; sie wird von kochendem, absolutem Alkohol nur sehr wenig gelöst und färbt sich bei Zusatz von Natriumhydroxyd roth, indem sie sich darin auflöst.

Monobenzoyldaphnetin $C_9H_5(C_7H_5O)O_4$.

Während die Verbindungen, welche aus dem Atomcomplex $C_9H_6O_4$ bei der Substitution von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen durch Acetyl entstehen können, in ihrer procentischen Zusammensetzung nur wenig

von einander abweichen, zeigen die entsprechenden Benzoylderivate etwas grössere Zusammensetzungsunterschiede. Ich habe daher, um das bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid erhaltene Resultat zu controliren, auch den Benzoylabkömmling des Daphnetins dargestellt. Zu dem Ende wurde sorgfältig getrocknetes Daphnetin bei 100° einige Zeit mit Benzoylchlorid erhitzt. Um einen Ueberschuss von letzterem zu entfernen, behandelte ich das Reactionsproduct nacheinander mit heissem Wasser und Aether. Die zurückbleibende Masse wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so die Benzoylverbindung in feinen, weissen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche bei 149—150° schmelzen und nach dem Trocknen bei 110—120° bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

	I.	II.	III.	
C	68.50	68.55	67.95	pCt.
H	3.82	3.47	3.72	- .

Für Monobenzoyldaphnetin $C_9H_4(C_7H_5O)O_4$ berechnen sich 68.09 pCt. C und 3.55 pCt. H, während ein Dibenzoyldaphnetin 71.50 pCt. C und 3.63 pCt. H verlangt. Wie ersichtlich, sprechen die gefundenen Zahlen für die monosubstituirte Verbindung.

Das Benzoyldaphnetin ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich schwierig in siedendem Alkohol, leicht dagegen in Eisessig, Benzol und Chloroform.

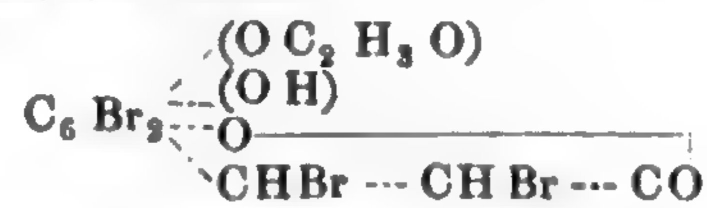
Versuche, aus Daphnetin oder seinem Acetylderivat bei der Einwirkung oxydirender Agentien in wässeriger Lösung gut charakterisirte Verbindungen zu erhalten, sind bis jetzt ohne Resultat geblieben.

Bei der Behandlung von Daphnetin mit Natriumamalgam habe ich nur harzige Producte erhalten; andere reducirende Agentien wie Schwefelammonium, Zinnchlorür liessen das Daphnetin selbst bei längerem Kochen ganz unverändert. Schliesslich habe ich noch festgestellt, dass durch Salzsäure, auch wenn dieselbe bei höherer Temperatur und unter Druck einwirkt, aus dem Daphnetin kein Chlormethyl abgespalten wird.

Obschon demnach eine bestimmte Constitution für das Daphnetin sich noch nicht folgern lässt, verdient doch hervorgehoben zu werden, dass die mitgetheilten Resultate eben nicht absolut im Widerspruch mit der Auffassung des Daphnetins als Dioxycumarin stehen. Gegen eine solche Constitution scheint allerdings das Eintreten nur einer Acetyl- und Benzoylgruppe in das Daphnetin bei der Digestion mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid zu sprechen. Allein es ist bekannt, dass in mehratomigen Phenolen der Wasserstoff der verschiedenen Hydroxylgruppen sich nicht immer gleich leicht durch Acetyl, Benzoyl, Methyl u. s. f. ersetzen lässt, und die beschriebene

Bildung von nur monosubstituirten Derivaten des Daphnetins scheint mir umsoweniger die Möglichkeit des Vorhandenseins noch eines zweiten Phenolhydroxyls in dieser Verbindung auszuschliessen, als im hiesigen Laboratorium in letzterer Zeit eine ganze Reihe phenolartiger Substanzen (ich erwähne die Aldehydooxybenzoësäuren) untersucht worden ist, bei denen der Wasserstoff des Phenolhydroxyls sich entweder gar nicht oder doch nur mit äusserster Schwierigkeit durch Acetyl, Methyl etc. ersetzen lässt.

Wenn das Daphnetin ein Dioxycumarin ist, wird der von mir untersuchte Bromacetylabkömmling desselben voraussichtlich nicht ausschliesslich durch Austausch von Wasserstoff gegen Brom, sondern zum Theil auch durch Anlagerung von Brom aus dem Acetdaphnetin entstanden und nach der Formel



zusammengesetzt sein. Es berechnen sich für $C_{11}H_6Br_4O_5$ 24.54 pCt. C 1.11 pCt. H und 59.48 pCt. Br, für $C_{11}H_4Br_4O_5$ dagegen 24.63 pCt. C 0.75 pCt. H und 59.70 pCt. Br.

Der Unterschied in der Zusammensetzung ist, wie ersichtlich, bei den beiden angeführten Verbindungen sehr gering und gestattet nicht, aus den erhaltenen analytischen Zahlen die eine oder andere Formel zu folgern.

Hr. Dr. Tiemann wird diese Untersuchung fortsetzen und seine Versuche auch auf das Aesculetin ausdehnen.

32. Alfred Deutsch: Ueber Aether der dreibasischen Ameisensäure.

Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXC, vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Im Jahre 1854 fanden Williamson und Kay[1]), dass bei der Einwirkung von Chloroform auf trocknes Natriumäthylat ein sich sehr indifferent verhaltendes Liquidum entsteht, welches als Aethyläther der hypothetischen, dreibasischen Ameisensäure aufgefasst werden muss.

Die Bildung dieser, von den Entdeckern Orthoameisensäureäthyläther genannten Verbindung lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$CHCl_3 + 3(C_2H_5ONa) = 3NaCl + CH(OC_2H_5)_3.$$

Später stellte Bassett[2]) fest, dass die Reaction glatter verläuft, wenn man in ein Gemisch von Chloroform und überschüssigem, abso-

[1]) Ann. Chem. Pharm. XCII, 346.
[2]) Ibid. CXXXII, 54.

lutem Alkohol metallisches Natrium in kleinen Portionen einträgt. Um den Ueberschuss von Alkohol zu vermeiden, änderten später Wichelhaus und Ladenburg[1]) dieses Verfahren dahin ab, dass sie das Gemisch aus Chloroform und absolutem Alkohol zu der berechneten, unter einer Schicht vollständig trocknen Aethers befindlichen Menge Natrium tropfen liessen.

Hr. Dr. Tiemann hat mich veranlasst, die Homologen des dreibasischen Ameisensäureäthyläthers, welche bislang unbekannt waren, darzustellen und namentlich zu untersuchen, ob die von Alkoholen höherer Kohlenstoffreihen sich ableitenden, analog zusammengesetzten Verbindungen noch beständig sind.

Orthoameisensäureäthyläther
$C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$.

Um den Verlauf der Reaction genau kennen zu lernen, habe ich zunächst den dreibasischen Ameisensäureäthyläther nochmals dargestellt. Bei genauem Befolgen der von Wichelhaus und Ladenburg gegebenen Vorschrift entsteht immer ein in Aether schwer, in Wasser leicht löslicher, harziger Körper als Nebenproduct. Die Bildung desselben wird vermieden, wenn man Natrium in kleinen Mengen in das mit Aether verdünnte Gemisch aus Alkohol und Chloroform einträgt. Auf 12 Theile Chloroform habe ich 7 Theile Natrium und 14 Theile Aethylalkohol angewandt. Die von mir benutzten Agentien waren vorher sämmtlich mit grösster Sorgfalt von jeder Spur Wasser befreit. Nach beendeter Einwirkung, welche ich in einem mit Rückflusskühler versehenen, trockenen Kolben vor sich gehen liess, wurde das Reactionsproduct in Wasser gegossen, wobei die gesuchte Verbindung sich mit dem Aether abscheidet. Aus der mehrfach mit Wasser gewaschenen Aetherschicht liess sich durch fractionirte Destillation leicht ein farbloses, bei 145—147° siedendes Liquidum isoliren, welches alle Eigenschaften der von den genannten Forschern untersuchten Verbindung zeigte.

Bei der Analyse des von mir dargestellten Präparates wurden die folgenden Zahlen erhalten:

		Theorie	Versuch
C_7	84	56.76 pCt.	56.71 pCt.
H_{16}	16	10.81 -	11.16 -
O_3	48	32.43 -	— .
	148	100.00 pCt.	

Nach dem nämlichen Verfahren habe ich auch die übrigen, im Folgenden beschriebenen Aether der dreibasischen Ameisensäure dargestellt.

[1]) Ibid. CLII, 164.

Orthoameisensäuremethyläther
$C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$.

Vom Methylalkohol ausgehend, erhält man unschwer ein über 80° siedendes Reactionsproduct, dem jedoch noch Chloroform hartnäckig anhaftet. Erst durch sehr häufig wiederholte, fractionirte Destillationen gelang es mir, daraus die gesuchte Verbindung im reinen Zustande darzustellen. Dieselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, in Wasser etwas löslich und leicht entzündlich. Sie siedet bei 101—102° und hat bei 23° ein spec. Gewicht von 0,974, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch
C_4	48	45.28 pCt.	44.93 pCt.
H_{10}	10	9.43 -	9.25 -
O_3	48	45.29 -	— .
	106	100.00 pCt.	

Die Dampfdichte in der Barometerleere bei 100° genommen, wurde auf Wasserstoff bezogen zu 52.59 gefunden; die berechnete Dampfdichte ist 53.

Der Orthoameisensäuremethyläther ist gleichzeitig von Hrn. Prof. A. W. Hofmann auf etwas verschiedenem Wege erhalten worden; ich habe die Eigenschaften beider Präparate mit einander verglichen und vollständig übereinstimmend gefunden.

Orthoameisensäurepropyläther
$C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$.

Auf Propylalkohol wirkt Chloroform und Natrium nicht mehr so heftig ein, wie auf die Alkohole von geringerem Kohlenstoffgehalt. Der über 150° übergehende Antheil des Reactionsproductes wurde weiter fractionirt, wobei die Hauptmenge zwischen 196—198° destillirte. Die bei dieser Temperatur siedende Flüssigkeit lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	63.16 pCt.	62.99 pCt.
H_{22}	22	11.58 -	11.96 -
O_3	48	25.26 -	— .
	190	100.00 pCt.	

Die Dampfdichte, in der Barometerleere im Anilindampf genommen, wurde zu 95.64 gefunden. Die berechnete Dampfdichte beträgt 95. Mit Wasser ist der Orthoameisensäurepropyläther nicht mischbar; sein spec. Gewicht[1]) wurde zu 0.879 gefunden. Die Verbindung verbrennt mit nicht leuchtender Flamme.

[1]) Das spec. Gewicht ist in diesem, wie in den folgenden Fällen bei 23° genommen und auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen.

Orthoameisensäureisobutyläther
$C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$.

Da die Reaction in diesem Falle noch etwas träger als bei dem Propylalkohol verläuft, unterstützte ich dieselbe, sobald die Wasserstoffentwickelung schwächer wurde, durch Erwärmen des Reactionsgemisches auf dem Wasserbade. Bei der Destillation der in der mehrfach beschriebenen Weise abgeschiedenen Aetherschicht, stieg das Thermometer, nachdem Aether, Chloroform und unzersetzter Isobutylalkohol übergegangen waren, schnell auf 200°. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde ein bei 220—222° siedender Aether isolirt. Zwei damit angestellte Elementaranalysen bestätigen die im Folgenden angegebene Formel:

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_{13}	156	67.24 pCt.	66.93 pCt.	67.09 pCt.
H_{28}	28	12.07 -	12.08 -	12.12 -
O_3	48	20.69 -	—	— .
	232	100.00 pCt.		

Der dreibasische Ameisensäureisobutyläther ist eine farblose, ziemlich schwer bewegliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, von 0,861 spec. Gewicht; entzündet, verbrennt er mit leuchtender Flamme.

Seine im Anilindampf genommene Dampfdichte wurde zu 114.86 gefunden; berechnet ist dieselbe zu 116.

Orthoameisensäureisoamyläther.
$C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$.

Aus dem Gährungsamylalkohol erhält man auf die angegebene Weise eine bei 265—267° siedende Flüssigkeit, welche jedoch bei jeder erneuten Destillation eine theilweise, wenn auch nur geringe Zersetzung erleidet. Gleichwohl zeigen die bei der Analyse der obigen Fraction erhaltenen Zahlen, dass dieselbe aus nahezu reinem Orthoameisensäureisoamyläther besteht, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	Theorie		Versuch
C_{16}	192	70.07 pCt.	69.71 pCt.
H_{34}	34	12.41 -	12.37 -
O_3	48	17.52 -	— .
	274	100.00 pCt.	

Der Orthoameisensäureisoamyläther ist eine farblose, ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von 0.864 spec. Gewicht, welche entzündet, mit leuchtender Flamme verbrennt.

Ein Versuch, die Dampfdichte des obigen Aethers im luftverdünnten Raume im Quecksilberdampfe zu nehmen, scheiterte, da dabei unter Abspaltung eines farblosen Gases Zersetzung eintrat.

Da bereits der Amyläther der dreibasischen Ameisensäure sich bei der Destillation theilweise zersetzt, habe ich von der Darstellung der Aether der Fettsäurereihe von noch höherem Kohlenstoffgehalt Abstand genommen. Nur habe ich noch versucht, den Orthoameisensäurebenzyläther darzustellen, dabei aber bis jetzt kein Resultat erhalten.

Die von mir untersuchten Aether der dreibasischen Ameisensäure zeigen die sich aus der folgenden Tabelle ergebenden Siedepunktsdifferenzen.

Es siedete der

Methyläther bei 101—102°
Aethyläther bei 145—147°
Propyläther bei 196—198°
Isobutyläther bei 220—222°
Isoamyläther bei 265—267°.

Endlich habe ich mich bemüht, die Natriumverbindungen der Alkohole der fetten Reihe durch Tetrachlorkohlenstoff in Orthokohlensäureäther umzuwandeln; die dahin zielenden Versuche sind jedoch in keinem Falle von Erfolg gekrönt worden. Ich habe zwar nach Bassett's Vorgange bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorpikrin und absolutem Aethylalkohol die Bildung des Orthokohlensäureäthyläthers $C(OC_2H_5)_4$ constatiren können; mittelst dieses Verfahrens konnte jedoch aus keinem der übrigen Alkohole der entsprechende Orthokohlensäureäther erhalten werden. Es bildeten sich allerdings immer höher siedende Producte, aber in so geringer Menge, dass an eine Isolirung bestimmter Verbindungen nicht gedacht werden konnte.

---

33. H. Schröder: Beiträge zum Volumgesetz und Sterengesetz.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

G. Die Natrium- und Lithiumstere.

62) Die hierher gehörigen Beobachtungen sind:

1. Natrium = Na; m = 23. Ber. $v = 4 \times \overline{5.90} = \underline{23.6}$. Beob. s = 0.981 Schröder; v = 23.5; v = 23.66 Gay-Lussac und Thénard.

2. Natriumhydrocarbonat = $Na_2H_2C_2O_6$; m = 168. Ber. $v = 13 \times \overline{5.9} = \underline{76.7}$. Beob. s = 2.207 bis 2.208 Schröder; v = 76.1 bis 76.2 (D. M.); v = 77.6 Buignet.

3. Krystallisirte Soda = $Na_2CO_3, H_{20}O_{10}$; m = 286. Ber. $v = 33 \times \overline{5.90} = \underline{194.7}$. Beob. s = 1.478 Schröder; v = 193.6; v = 195.5 Buignet; 193.9 Schiff; 196.5 Favre u. Valson, i. M. beob. v = 194.9.

4. Natriumsulfat = Na_2SO_4; m = 142. Ber. v = 9×$\overline{5.90}$ = 53.1. Beob. Geglüht s = 2.660 Schröder; v = 53.4 (P. A.) v = 54.0 Karsten; v = 54.0 Filhol; 53.7 Thomson; 53.2 Breithaupt; 52.9 Pettersson.

Durch Verwitterung über H_2SO_4 entwässertes Natriumsulfat ber. v = 10×$\overline{5.4}$ = 54.0. Beob. s = 2.624 Schröder; v = 54.1.

5. Natriumnitrat = $NaNO_3$; m = 55. Ber. für $Na_2N_2O_6$ ist v = 13×$\overline{5.9}$ = 76.7 = 2×38.3. Beob. s = 2.256 Schröder; v = 37.7 (D. M.); v = 38.7 Schiff; 38.2 Karsten; 38.0 Kopp; 37.5 Buignet; 37.6 Joule u. Playfair; 37.6 Filhol.

63) Bei den nachfolgenden Verbindungen kann ich eigene Beobachtungen nicht vorlegen.

6. Natriumchromat = Na_2CrO_4; m = 162. Ber. v = 10×$\overline{5.90}$ = 59.0. Beob. v = 59.2 bis 59.8 Miss Abbot in Clarke's Laboratorium.

7. Natriumselenat = Na_2SeO_4; m = 189. Ber. v = 10×$\overline{5.90}$ = 59.0. Beob. v = 58.8 Pettersson; 61.0 Topsoe.

8. Bromnatriumhydrat = $NaBrH_4O_2$; m = 139. Ber. v = 11×$\overline{5.9}$ = 64.9. Beob. v = 64.2 Favre u. Valson.

9. Jodnatriumhydrat = $NaJH_4O_2$; m = 186. Ber. v = 13×$\overline{5.9}$ = 76.7. Beob. v = 76.0 Favre u. Valson.

10. Natriumorthoarsenat = $Na_6As_2O_8$; m = 416. Ber. v = 25×$\overline{5.90}$ = 147.5. Beob. v = 145.8 bis 147.9 Miss Stallo.

11. Natriumpyrophosphat = $Na_4P_2O_7$; m = 266. Ber. v = 19×$\overline{5.90}$ = 112.1. Beob. v = 111.5 bis 112.7 Mohr.

12. Natriummetaphosphat = $NaPO_3$; m = 102. Ber. v = 7×$\overline{5.9}$ = 41.3. Beob. v = 41.2 Mohr.

13. Natriumacetat = $Na_2C_4H_6O_4H_{12}O_6$; m = 272. Ber. v = 33×$\overline{5.90}$ = 194.7. Beob. v = 194.4 Bödeker; v = 191.6 Buignet.

14. Natriumwolframat = $Na_2WO_4H_4O_2$; m = 330. Ber. v = 17×$\overline{5.90}$ = 100.3. Beob. v = 101.3 bis 102.1 Davis.

15. Natriumwolframat, entwässert = Na_2WO_4, m = 294. Ber. v = 12×$\overline{5.90}$ = 70.8. Beob. v = 70.3 bis 70.4 Davis.

16. Lithium = Li; m = 7. Ber. v = 2×$\overline{5.90}$ = 11.80. Beob. Galvanisch reducirtes v = 11.7 bis 11.9 Bunsen und Matthiessen.

17. Lithiumcarbonat = Li_2CO_3; m = 74. Ber. v = 6×$\overline{5.90}$ = 35.4. Beob. v = 35.1 Kremers.

18. Lithiumnitrat $= LiNO_3$; $m = 69$. Ber. $v = 5 \times \overline{5.90} = \underline{29.50}$. Beob. $v = 29.6$ Kremers; 28.0 Troost.

Andere einfache Verbindungen, wie z. B. die gewässerten Sulfate und das geglühte Natriumcarbonat führe ich nicht an, weil sie nicht die Lithium- oder Natriumstere enthalten. Doppelsalze übergehe ich vorerst. Manche Feldspatharten und Zeolithe und einige andere Silicate enthalten zwar die Natriumstere, ich muss sie aber einer ausführlichen Besprechung vorbehalten.

64) Die Natrium- und Lithiumstere ergiebt sich $= \overline{5.90}$ unmittelbar aus den beobachteten Volumen beider Metalle, deren Volummoleküle sind:

1. Natrium $= \overline{Na^4_1} = 4 \times \overline{5.90} = \underline{23.60}$ w. beob.

16. Lithium $= \overline{Li^2_1} = 2 \times \overline{5.90} = \underline{11.80}$ - - .

Schon 1840 habe ich richtig wahrgenommen, dass die Leichtmetalle häufig mit ihrem halben Metallvolum in ihre Verbindungen eingehen. Es gilt dies insbesondere auch vom Na und Li.

Schreibt man das Natriumnitrat als $Na_2N_2O_6$, so sind die Volume aller oben mitgetheilten 18 Körper mit dieser Stere $\overline{5.90}$ nahe genau ohne Rest theilbar; und es ist diese Stere dadurch sehr sicher verbürgt.

65) Das wasserfreie Natriumsulfat, Chromat und Selenat ergeben sich unmittelbar mit den aus den Verbindungen der Metalle der Bleireihe ermittelten Volumconstitutionen der betreffenden Säureelemente, wenn man darin das Natrium mit seinem halben Metallvolum annimmt. Es überträgt seine Stere $\overline{5.90}$ genau auf alle Elemente der Verbindung.

Hiernach ergeben sich die durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Volummoleküle:

4. Natriumsulfat $= \overline{Na^4_2 S^2_1 O^3_4} = 9 \times \overline{5.90} = \underline{53.1}$ gen. w. beob.

6. Natriumchromat $= \overline{Na^4_2 Cr^3_1 O^3_4} = 10 \times \overline{5.90} = \underline{59.0}$ - - -

7. Natriumselenat $= \overline{Na^4_2 Se^3_1 O^3_4} = 10 \times \overline{5.90} = \underline{59.0}$ - - - .

66) Das Lithiumcarbonat und Lithiumnitrat, welch letzteres nach Kremers mit dem Kaliumnitrat isomorph ist und daher die Säurereste mit der nämlichen Condensation enthalten muss, wie das Kaliumsalz, ergiebt sich unmittelbar mit dem halben Metallvolum $\overline{Li^1_1}$ des Lithiums. Die Moleküle sind:

17. Lithiumcarbonat $= \overline{Li^2_2 C^1_1 O^3_3} = 6 \times \overline{5.90} = \underline{35.40}$ gen. w. beob.

18. Lithiumnitrat $= \overline{Li^1_1 N^1_1 O^3_3} = 5 \times \overline{5.90} = \underline{29.50}$ - - - .

67) Das Natriumhydrocarbonat enthält das Wasser als basisches Wasser $= H^1_2 O^1_1$, wie ich das letztere schon für das Kaliumhydroxyd und Kaliumhydrocarbonat nachgewiesen habe. Ebenso ergiebt sich

das Volum der Soda mit dem normalen Krystallwasser = $H^{3}_{4}O^{2}_{2}$. Man hat daher die Volummoleküle:

2. Natriumhydrocarbonat = $\overline{Na^{3}_{2}}H^{1}_{2}C^{3}_{2}O^{6}_{6} = 13 \times \overline{5.9} = 76.7$ wie beob.

3. Krystallisirte Soda = $\overline{Na^{4}_{2}}C^{1}_{1}O^{3}_{3}H^{15}_{20}O^{10}_{10} = 33 \times \overline{5.90} = 194.7$ wie beob.

Es bleibt bemerkenswerth, dass sich das Molekül der Soda in dieser einfachen Weise auffassen lässt. Bewiesen ist freilich die angenommene Volumconstitution des Wassers nicht.

68) Der Phosphor hat in den mir bis jetzt bekannt gewordenen Phosphaten stets die Condensation P^{2}_{1}. Das Arsen in den Arsenaten in der Regel die Volumconstitution des rhomboëdrischen Arsens = As^{5}_{2}, welche ich schon in diesen Berichten durch die Arsenstere = $\overline{5.30}$ motivirt habe. Mehrere von den in Clarke's Laboratorium untersuchten Phosphaten und Arsenaten haben die Natriumstere, enthalten das Natrium normal mit seinem halben Metallvolum und den Sauerstoff normal als O^{1}_{1}. So ergeben sich die Moleküle:

10. Natriumorthoarsenat = $\overline{Na^{12}_{6}As^{5}_{2}O^{8}_{8}} = 25 \times \overline{5.90} = 147.5$ wie beob.

11. Natriumpyrophosphat = $\overline{Na^{8}_{4}}P^{4}_{2}O^{7}_{7} = 19 \times \overline{5.90} = 112.1$ wie beob.

12. Natriummetaphosphat = $\overline{Na^{2}_{1}}P^{2}_{1}O^{3}_{3} = 7 \times \overline{5.90} = 41.3$ wie beob.

69) Es schliessen sich hier auch mit der Wolframsäure = $W^{4}_{1}O^{3}_{3}$, wie sie im Wolframbleierz und Scheelit enthalten ist, die in Clarke's Laboratorium beobachteten Wolframate an:

13. Natriumwolframat = $\overline{Na^{5}_{2}}W^{4}_{1}O^{3}_{4}.H^{3}_{4}O^{2}_{2} = 17 \times \overline{5.9} = 100.3$ wie beob.

14. entwässert = $\overline{Na^{5}_{2}}W^{4}_{1}O^{3}_{4} = 12 \times \overline{5.90} = 70.8$ w. beob., aber das Natrium ist darin nicht als Na^{2}_{1}, sondern als Na^{5}_{2} enthalten. Diese Thatsache steht nicht allein.

70) Das Volummolekül des Natriumsalpeters ist wohl aufzufassen als

5. Natriumnitrat = $\overline{Na^{5}_{2}}N^{2}_{2}O^{6}_{6} = 13 \times \overline{5.90} = 76.7 = 2 \times 38.3$ w. beob. Der Kalium-, Ammonium-, Thallium- und Lithium-Salpeter ist mit dem Aragonit und Witherit, der Natriumsalpeter ist mit dem Calcit oder Kalkspath isomorph. In dem Abschnitte über die Calciumstere werde ich weiter unten darlegen, dass die Moleküle des Aragonits und Calcits ausgedrückt sind durch die Formeln:

Aragonit = $\overline{Ca^{2}_{1}}C^{1}_{1}O^{3}_{3}$ und Calcit = $Ca^{5}_{2}C^{2}_{2}O^{6}_{6}$. Nun hat man die isomorphen Gruppen:

Rhombisch: Aragonit = $\overline{Ca^2_1}C^1_1O^3_3$; Strontianit = $\overline{Sr^3_1}C^1_1O^3_3$; Cerussit = $\overline{Pb^3_1}C^1_1O^3_3$; Witherit = $\overline{Ba^4_1}C^1_1O^3_3$; Kaliumnitrat = $\overline{K^4_1}N^1_1O^3_3$; Ammoniumnitrat = $\overline{Am^4_1}N^1_1O^3_3$; Thalliumnitrat = $\overline{Tl^4_1}N^1_1O^3_3$; Lithiumnitrat = $\overline{Li^1_1}N^1_1O^3_3$; und

Rhomboëdrisch: Kalkspath = $\overline{Ca^3_2}C^2_2O^6_6$; Natriumsalpeter = $\overline{Na^3_2}N^3_2O^6_6$.

Eine derartige Analogie in der Krystallform einerseits und in der Volumconstitution andererseits tritt auch in anderen Gruppen mehrfach auf.

71) Während das wasserfreie Bromnatrium und Jodnatrium als $Na^2_1\overline{Br^4_1}$ und $Na^2_1\overline{J^6_1}$ die Brom- und Jodstere haben, enthalten diese Salze gewässert, bei unveränderter Volumconstitution und dem normalen Krystallwasser = $H^3_4O^2_2$ die reine Natriumstere, und ihre Volummoleküle sind:

8. Bromnatrium, gewässert = $\overline{Na^2_1}Br^4_1.H^3_4O^2_2 = 11 \times \overline{5.90} = \underline{64.9}$ wie beob.

9. Jodnatrium, gewässert = $\overline{Na^2_1}J^6_1.H^3_4O^2_2 = 13 \times \overline{5.90} = \underline{76.7}$ wie beob.

Ganz allgemein haben in analoger Weise sehr häufig die gewässerten und die entwässerten Salze die nämliche Volumconstitution, aber verschiedene Steren. Die Volume vorstehender 2 Verbindungen würden sich übrigens in ebenso guter Uebereinstimmung mit der Beobachtung auch mit der Brom- und Jodstere = $\overline{5.4}$ ergeben, wenn das Wasser darin als $H^4_4O^2_2$ angenommen würde, als

$$Na^2_1\overline{Br^4_1}H^4_4O^2_2 = 12 \times \overline{5.4} = \underline{64.8} \text{ w. beob.}$$

$$Na^2_1J^6_1H^4_4O^2_2 = 14 \times \overline{5.4} = \underline{75.6} \text{ - - .}$$

Ich kann vorerst nicht entscheiden, welche von beiden Auffassungen die richtige ist.

72) Auch das Natriumacetat bestätigt die von mir bei den Silbersalzen, Kaliumsalzen und Bariumsalzen nachgewiesene Volumconstitution der Fettsäurereihe, in welcher jedes Elementaratom den Raum einer Stere einnimmt; denn es ist mit dem normalen Krystallwasser = $H^3_4O^2_2$, und dem normalen Natrium = Na^2_1, das Volummolekül des Acetats:

13. Natriumacetat = $\overline{Na^4_2}C^4_4H^6_6O^4_4.H^9_{12}O^6_6 = 33 \times \overline{5.90} = \underline{194.7}$ wie beob.

Auch diese Auffassung bleibt indessen durchaus hypothetisch.

73) Nachdem jedoch in so unzweifelhafter Weise das Volumgesetz, Condensationsgesetz und Sterengesetz, namentlich bei allen einfachen Verbindungen festgestellt sind, wird man in denselben fortan für alle

chemischen Verbindungen im festen Zustande ein neues und sehr dankbares Hülfsmittel zur Erforschung ihrer wahren Natur anzuerkennen haben.

Die von mir aufgestellten Volummoleküle werden im Allgemeinen feststehen bleiben; dafür bürgt erstens ihre überaus grosse Einfachheit und zweitens die Thatsache, dass die berechneten Volume mit den Beobachtungen, soweit diese als genau erachtet werden können, in der Regel auch genau übereinstimmen.

Gleichwohl werden im Einzelnen mit fortschreitender Erfahrung hie und da voraussichtlich noch manche Verbesserungen der angenommenen Condensationen der einzelnen Elemente nöthig werden. Ueberdiess lassen sich, wie ich soeben unter 71) an einem Beispiele gezeigt habe, viele Verbindungen mehrsinnig auffassen, und nur anderweite Erfahrungen können in solchen Fällen die Entscheidung geben. Ich will dies an einem weiteren Beispiele und zwar an dem Natriumsulfat, -chromat und -selenat erläutern.

Statt der wohl unzweifelhaft richtig angenommenen Volumconstitution $\overline{Na^4_2} S^2_1 O^3_4 = 9 \times \overline{5.9} = \underline{53.1}$ und $\overline{Na^4_2} Cr^3_1 O^3_4 = 10 \times \overline{5.9} = \underline{59.0}$ $= \overline{Na^4_2} Se^3_1 O^3_4$ der durch Erhitzung entwässerten Salze könnte in fast ebenso genügender Uebereinstimmung mit der Beobachtung angenommen werden, dass sie die Sauerstoffstere $= \overline{5.4}$ haben, und dass ihre Volummoleküle sind: $Na^5_2 S^2_1 \overline{O^3_4} = 10 \times \overline{5.4} = \underline{54.0}$ und $Na^5_2 Cr^3_1 \overline{O^3_4} = 11 \times \overline{5.4} = \underline{59.4} = Na^5_2 Se^3_1 \overline{O^3_4}$.

Die Beobachtungen müssten noch viel genauer sein, als sie wirklich sind, um unmittelbar durch das gefundene Volum für die eine oder andere Annahme zu entscheiden. Sehr fein vertheiltes Glaubersalz, längere Zeit flach ausgebreitet über H_2SO_4 der Verwitterung überlassen, gab mir (4) $v = \underline{54.1}$, für das erhitzte fand ich $v = \underline{53.4}$ (P. A.). Die Differenz beider Volume überschreitet kaum die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler. Dennoch halte ich die Volumconstitution des verwitterten Glaubersalzes für verschieden von derjenigen des durch Erhitzung entwässerten Natriumsulfats; denn das kleinste Atom des verwitterten erzeugt, wie Gernez dargethan hat, in einer übersättigten Lösung von schwefelsaurem Natrium sofort die Krystallisation des Glaubersalzes, während das durch Erhitzung entwässerte Sulfat unwirksam ist. Die Volumbeziehungen des Glaubersalzes und des ihm isomorphen Chromats und Selenats machen es, was ich hier nur andeuten kann, wahrscheinlich, dass sie die O-Stere $\overline{5.4}$ haben, und das Natriumsulfat, Chromat und Selenat als $Na^5_2 S^2_1 O^3_4$; $Na^5_2 Cr^4_1 O^3_4$ und $Na^5_2 Se^4_1 O^3_4$ enthalten. Es wird hierdurch auch einigermassen wahrscheinlich, dass das durch Verwitterung erzeugte Natriumsulfat $= Na^5_2 S^2_1 \overline{O^3_4} = 10 \times \overline{5.4}$

= 54.0, das durch Erhitzung entwässerte = $\overline{Na_2^4} S_1^2 O_4^8$ = $9 \times \overline{5.9}$ = 53.1 sei; welches letztere wohl eben desshalb die Krystallisation des Glaubersalzes nicht inducirt, weil es eine andere Stere, und eine andere Condensation des Natriums enthält.

H. Die Calciumstere.

74) Ich reihe noch die Calciumstere an, die ich, der Kürze wegen nur durch wenige Verbindungen belegen werde. Die Beobachtungen sind:

1. Aragonit = $CaCO_3$; m = 100. Ber. v = $6 \times \overline{5.66}$ = 33.96. Beob. von Bilin s = 2.932 Schröder; v = 34.1; v = 34.1 Mohs; 33.9 Beudant; 34.0 Breithaupt; künstl. 33.9 G. Rose. Das Volum 34.0 ist daher sehr sicher und übereinstimmend festgestellt.

2. Calcit = Kalkspath = $CaCO_3$; m = 100. Ber. für $Ca_2C_2O_6$ ist v = $13 \times \overline{5.66}$ = 73.58 = 2 × 36.79. Beob. von Auerbach v = 36.9 Kopp; von Island v = 36.8 Le Royer und Dumas; 36.8 G. Rose; künstl. 36.8 G. Rose. Das Volum v = 36.8 ist als völlig genau bestimmt zu erachten.

3. Gyps = $CaSO_4H_4O_2$; m = 172. Ber. v = $13 \times \overline{5.66}$ = 73.58. Beob. 74.1 Le Royer und Dumas; 73.8 Filhol; in 15 Wägungen 73.9 bis 74.4 Kengott.

4. Anhydrit = $CaSO_4$; m = 136. Ber. v = $8 \times \overline{5.66}$ = 45.28. Beob. v = 46.0 Le Royer und Dumas; 45.6 Schrauf; künstl. Krystalle 45.8 Manross; und 44.9 H. Struve; geglühter Gyps 43.8 Filhol.

5. Calciumselenat = $CaSeO_4.H_4O_2$; m = 219. Ber. v = $14 \times \overline{5.66}$ = 79.24. Beob. 81.8 Topsoe. Die Topsoe'schen Volume sind, wie schon Pettersson nachgewiesen hat, in der Regel zu gross.

6. Chlorcalcium = $CaCl_2$; m = 111. Ber. v = $9 \times \overline{5.66}$ = 50.94. Beob. 50.1 bis 48.9 Boullay; 49.5 Filhol; 50.3 Schiff; 51.4 Favre und Valson.

7. Perowskit = $CaTiO_3$; m = 138. Ber. v. = $6 \times \overline{5.66}$ = 34.0. Beob. von Achmatowsk 34.3 G. Rose; von Zermatt 34.2 Damour; von Schelingen (Kaiserstuhl), nach Knop niobhaltig, v = 34.3. Künstliche Krystalle: v = 34.5 Hautefeuille.

8. Titanit und Sphen = $CaTiO_3 + SiO_2$; m = 198. Ber. v = $10 \times \overline{5.56}$ = 56.6. Beob. vom Zillerthal v = 56.0 H. Rose. Die reinste Sorte ist von Grenville in Canada und hat v = 56.4 bis 56.8 Hunt. Von Tawetsch s = 3.504 Schröder; v = 56.5.

9. Calciumhypophosphit = $CaH_4P_2O_4$; m = 170. Ber. v = 15 × $\overline{5.66}$ = <u>84.90</u>. Beob. Ein Präparat von Delffs schön krystallisirt gab s = 2.020 Schröder; v = 84.2.

10. Calciummetall = Ca; m = 40. Ber. für Ca_2 ist v = 9 × $\overline{5.66}$ = 50.94 = 2 × <u>25.47</u>. Beob. 25.3 bis 25.6 Bunsen und Matthiessen. Ich begnüge mich, die vorstehenden Verbindungen anzuführen.

75) Die Volume des Aragonits und Calcits sind vollkommen sicher und genau bekannt. Ihre Volume 34.0 und 36.8 verhalten sich genau wie 12 : 13. Ihre Volumdifferenz = 2.8 zeigt an, dass sie nur um eine halbe Stere differiren. Nimmt man 2 Atome, so ergiebt sich die Differenz 5.6 bis 5.7, und mit dieser Differenz sind nun die Volume selbst wieder unmittelbar ohne Rest theilbar. Es ist daher

Aragonit = 6 × $\overline{5.66}$ = <u>34.0</u>; Calcit = $Ca_2C_2O_6$ = 13 × $\overline{5.66}$ = 2 × <u>36.8</u>. Weil nun Aragonit mit Cerussit, Strontianit und Witherit isomorph ist, und isomorphe Körper die gleichartigen Elemente stets mit gleicher Volumconstitution enthalten, und weil die Volummoleküle von Witherit, Strontianit und Cerussit gefunden sind als:

Witherit = $\overline{Ba_1^4 C_1^1 O_3^3}$ = 8 × $\overline{5.85}$ = <u>46.80</u>. Strontianit = $\overline{Sr_1^3 C_1^1 O_3^3}$ = 7 × $\overline{5.85}$ = <u>40.95</u>; Cerussit = $\overline{Pb_1^3 C_1^1 O_3^3}$ = 7 × $\overline{6.0}$ = <u>42.0</u>; so ist das Volummolekül des Aragonits sofort gegeben als:

1. Aragonit = $\overline{Ca_1^2 C_1^1 O_3^3}$ = 6 × $\overline{5.66}$ = <u>33.96</u> w. beob.

76) Wie ich bereits in den Berichten der Königl. Akademie der W. zu München und in Wiedemann's Annalen dargelegt habe, ist die Stere von Magnesium und Ferrum = $\overline{5.52}$. Der mit dem Calcit isomorphe Magnesitspath ist genau beobachtet zu v = 27.6; ebenso der Eisenspath = $FeCO_3$ zu 30.3. Aus dem Zusammenhang dieser 3 Körper durch ihren Isomorphismus ergeben sich nun sicher für dieselben die Volummoleküle:

Magnesitspath = $\overline{Mg_1^1 C_1^1 O_3^3}$ = 5 × $\overline{5.52}$ = <u>27.6</u> gen. w. beob.

Eisenspath = $\overline{Fe_2^3 C_2^2 O_6^6}$ = 11 × $\overline{5.52}$ = <u>60.72</u> = 2 × 30.36 genau wie beob.

2. Kalkspath = $\overline{Ca_2^5 C_2^2 O_6^6}$ = 13 × $\overline{5.66}$ = 73.6 = 2 × <u>36.8</u> genau wie beob.

Die einfach schöne Gesetzmässigkeit, welche sich in allen diesen Beziehungen ausspricht, bürgt dafür, dass die gegebenen Vo-

lummoleküle den richtigen Ausdruck der natürlichen Volumverhältnisse enthalten.

77) Mit der nun ermittelten Calciumstere = $\overline{5.66}$, der bekannten Volumconstitution der Complexion SO_4 als $S^{2}_{1}O^{3}_{4}$ der Sulfate, und der normalen Volumconstitution des Krystallwassers als $H^{3}_{4}O^{2}_{2}$ ergiebt sich nun sofort das Volummolekül des Gypses und Anhydrits als:

3. Gyps = $\overline{Ca^{3}_{1}}\,S^{2}_{1}\,O^{3}_{4}\,.\,H^{3}_{4}\,O^{2}_{2} = 13 \times \overline{5.66} = 73.6$ w. beob.

4. Anhydrit = $\overline{Ca^{3}_{1}}\,S^{2}_{1}\,O^{3}_{4} = 8 \times \overline{5.66} = 45.28$ w. beob.

und ebenso des dem Gyps isomorphen Selenats als

5. Calciumselenat = $\overline{Ca^{3}_{1}}\,Se^{3}_{1}\,O^{3}_{4}\,.\,H^{3}_{4}O^{2}_{2} = 14 \times \overline{5.66} = 79.24$.

78) Chlorcalcium ist ohne Zweifel, da die normale Condensation des Chlors = Cl^{3}_{1} ist:

6. Chlorcalcium = $\overline{Ca^{3}_{1}}\,Cl^{6}_{2} = 9 \times \overline{5.66} = 50.94$ w. beob.

Für Bariumhypophosphit war gefunden $\overline{Ba^{4}_{1}}\,H^{4}_{4}\,P^{4}_{2}\,O^{4}_{4} = 16 \times \overline{5.85}$; ganz entsprechend ist

9. Calciumhypophosphit = $\overline{Ca^{3}_{1}}\,H^{4}_{4}\,P^{4}_{2}\,O^{4}_{4} = 15 \times \overline{5.66} = 84.90$ wie beob.

79) Für die Titansäure weise ich die Volumconstitution nach $Ti^{2}_{1}O^{2}_{2}$. So ist sie in mehreren Titanaten enthalten. Für das Calciumtitanat oder den Perowskit erkennt man sofort, dass in demselben die Calciumstere waltet, denn er ist mit dem Aragonit isoster. Ebenso erkennt man die Calciumstere sofort im Sphen oder Titanit, denn sein Volum ist = 56.6 d. i. 10 Calciumsteren = $10 \times \overline{5.66}$.

Die Magnesia als Periklas ist $\overline{Mg^{1}_{1}}\,O^{1}_{1}$. Mit ihr isoster ist der Kalk, wie ich in den Berichten der Akademie zu München und schon vor mehreren Jahren im Jahrbuch der Mineralogie dargelegt habe, im Augit und im Granat. Ebenso scheint der Kalk im Perowskit und Titanit enthalten, der letztere enthält überdiess den Quarz als solchen. So ergeben sich die Volummoleküle:

7. Perowskit = $\overline{Ca^{1}_{1}}\,Ti^{2}_{1}O^{3}_{3} = 6 \times \overline{5.66} = 34.0$ w. beob.

8. Titanit, Sphen = $\overline{Ca^{1}_{1}}\,Ti^{2}_{1}\,O^{3}_{3}\,.\,Si^{2}_{1}O^{2}_{2} = 10 \times \overline{5.66} = 56.6$ wie beob.

80) Für das Calciummetall ergiebt sich mit der Calciumstere = 5.66 sofort das Molekül:

10. Calciummetall = $Ca^{9}_{2} = 9 \times \overline{5.66} = 50.94 = 2 \times 25.47$ w. beob. Dieses Leichtmetall Ca^{9}_{2} kann aufgefasst werden als $Ca^{4}_{1}Ca^{5}_{1} = Ca^{9}_{2}$. Mit der Hälfte des Componenten Ca^{4}_{1} als Ca^{2}_{1} ist das Calcium im Aragonit, Scheelit und Apatit u. s. w. enthalten; mit der

Hälfte des Ca^{5}_{1} als Ca^{5}_{2} ist es im Calcit. Das Metall selbst erscheint als eine Combination des Calciums der Bleireihe mit dem Calcium der Magnesiumreihe, beide als Leichtmetalle in den doppelten Raum ausgedehnt.

Karlsruhe, 4. Januar 1879.

Correspondenzen.

34. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18 Heft 1) beschreibt Hr. Kessler ausführlich die Operationen zur Trennung des Mangans vom Eisen in Eisenmanganlegirungen.

Hr. R. Popper bespricht in einer zweiten Mittheilung (die erste ist bereits 1877 in demselben Journal erschienen) eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Niederschlägen ohne Filtriren, Auswaschen und Trockenen, welche in der Bestimmung des Gewichts der Flüssigkeit ohne den Niederschlag und dann der Flüssigkeit mit dem Niederschlag in einem Pyknometer beruht. Ist das specif. Gew. der niedergeschlagenen Verbindung bekannt, und sie kann leicht nach derselben Methode mit Hilfe des aus gewogener Substanzmenge erhaltenen Niederschlags bestimmt werden, alsdann sind auch alle Daten zur Berechnung der Quantität des Niederschlags gegeben durch die Gleichung:

$$G = g + N - \frac{N}{S} s, \text{ also } N = \frac{S}{S - s}(G - g),$$

worin g das Gewicht des mit der klaren Flüssigkeit angefüllten Pyknometers, G das Gewicht des mit der Flüssigkeit und dem Niederschlag angefüllten Pyknometers, N das Gewicht des Niederschlags, S sein bekanntes specif. Gewicht und s das leicht zu findende specif. Gewicht der Flüssigkeit bedeutet. Hr. Popper giebt eine grosse Reihe von nach dieser Bestimmungsmethode ausgeführten Beleganalysen.

Hr. C. H. Wolff beschreibt eine Anzahl von ihm ausgeführter, quantitativer Analysen mittelst der Spectralanalyse.

Hr. C. Dölter schlägt vor, bei der Bestimmung von Eisenoxydul in Silicaten diese mit gewöhnlicher Flusssäure aufzuschliessen, aber die Flusssäure im Kohlensäurestrom völlig zu verjagen, ehe das Oxydul mit Chamäleon titrirt wird.

Hr. Pillitz giebt eine Analyse mit genauer Beschreibung der von ihm befolgten Methoden vom Zsadányer Meteoriten.

Hr. E. Reichert beschreibt eine vereinfachte Methode zur Prüfung der Butter auf ihre Verfälschungen mit anderen Fetten, welche darin besteht, dass die verseifte Butter mit Schwefelsäure übersättigt der Destillation unterworfen und die Quantität der überdestillirten Fettsäuren mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge titrirt wird, wie bereits Hehner es versucht hat. Man erhält hierbei übereinstimmende Resultate, wenn stets dieselbe Menge Butter mit derselben Menge Alkali verseift und eine bestimmte Menge der Flüssigkeit abdestillirt und auf ihren Säuregehalt geprüft wird. Hr. Reichert verwendet 2.5 g wasserfreies Butterfett, 1 g festes Kaliumhydrat, 20 ccm 80 proc. Weingeist, erwärmt die Mischung im Wasserbad, bis sie nicht mehr schäumt und keine schmierige Masse mehr bildet. Dann werden 50 ccm Wasser hinzugegeben und nach erfolgter Lösung 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 ccm Schwefelsäure : 10 ccm Wasser), genau 50 ccm abdestillirt und sofort titrirt. Bei reiner Butter erfordert das Destillat ca. 14 ccm Lauge (im Minimum gefunden 13.4, im Maximum 14.95 ccm). Für je 20 pCt. zugesetzten, fremden Fetts gebraucht man ca. 2.8 ccm Lauge weniger, so dass man aus dem Minderverbrauch an Lauge die Grösse der Verfälschung annähernd feststellen kann.

Hr. G. Bischoff schlägt vor, bei Bestimmungen sehr geringer Mengen Blei, z. B. in Mineralwässern, sich zwar der von Pelouze angegebenen, colorimetrischen Bestimmung mittelst Schwefelwasserstoff zu bedienen, jedoch, um richtige Resultate zu erzielen, zu der Lösung, die freie Salzsäure enthält und daher einen Theil des Bleis als Chlorblei zurückhält, nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff erst einen möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak hinzuzufügen und dann wieder mit einigen Tropfen Salzsäure anzusäuern.

Hr. E. Donath giebt eine Methode an, um in Lösungen Monochromate neben Dichromaten und umgekehrt und ebenso freie Chromsäure neben ihren Salzen zu erkennen. Um einen geringen Gehalt an neutralem Chromat in einer Bichromatlösung zu erkennen, setze man zur kochenden Lösung einen Tropfen Mangansulfatlösung. Bei Anwesenheit von Monochromat entsteht sofort ein schwerer schwarzbrauner Niederschlag $Mn_2 Cr O_5 + 2 H_2 O$. Um Bichromat neben Monochromat zu erkennen, setze man die heisse Lösung desselben zu einer kochenden nicht zu concentrirten Lösung von Natriumhyposulfit. Es würde alsdann ein Niederschlag oder wenigstens eine deutliche Trübung entstehen von braunem Chromsuperoxyd $H_2 Cr_4 O_9$. Die Gegenwart freier Chromsäure endlich neben ihren Alkalisalzen lässt sich durch Jodkalium nachweisen.

Hr. J. Grossmann schlägt vor, bei der Analyse eines Gemenges von Natriumsulfit und Natriumhyposulfit sich der indirecten Methode zu bedienen, und zwar erst mit Jod zu titriren und dann die Menge des entstandenen Sulfats nach der Oxydation mit Chlor oder Brom zu

bestimmen. Beide Daten genügen, um die Menge des Sulfits und des Hyposulfits zu berechnen.

Im Journal für practische Chemie (Bd. 18. Heft 17—20) berichtet Hr. E. v. Meyer „über Knallplatine", Verbindungen, welche durch Zersetzung des Platinsalmiaks durch Kalilauge entstehen. Diese Verbindungen, in denen stets das Atomverhältniss zwischen Platin und Stickstoff wie 1 : 1 ist, wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach der Concentration der Kalilauge und je nach der Art der Zersetzung des Platinsalmiaks. Sie enthalten ausserdem Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, sind kaum in Wasser löslich, vereinigen sich nicht mit Säuren, lösen sich in Alkalien, ohne mit diesen bestimmte Verbindungen einzugehen. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Explosion.

Durch tropfenweis hinzugesetzte, ungenügende Menge Kalilauge entsteht aus dem Platinsalmiak die Verbindung PtH_6NClO_3, deren Formel jedoch vervierfacht werden muss, Tetrachlorknallplatin $Pt_4N_4Cl_4O_{12}H_{24}$ in welchem sehr leicht (durch Digeriren mit Ammoniak in gelinder Wärme) 2 Cl und leicht (durch mehrmaliges Eindunsten mit Ammoniak) noch 1 Cl ausgetauscht werden können (wahrscheinlich gegen Amid), während das vierte Cl sehr fest gebunden ist. Es oxydirt bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure Oxalsäure sehr lebhaft zu Kohlensäure. Bei 150° verliert es $4\,H_2O$.

Bei schnellem Zusatz ungenügender Mengen Kalilauge zu Platinsalmiak entsteht Trichloroxyknallplatin $Pt_4N_4Cl_3O_{13}H_{25}$. Durch Ammoniak werden 2 Cl gegen $2\,NH_2$ ausgetauscht. Oxalsäure wird lebhaft oxydirt. Bei 150° verliert es $3\,H_2O$.

Beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Kalilauge in mässsigen Portionen, bis bei schwach alkalischer Reaction keine Ammoniakentwickelung mehr bemerkbar war, entstand Dichlorknallplatin $Pt_4N_4Cl_2O_{12}H_{22}$. Es verliert bei 145° $3\,H_2O$, oxydirt leicht Oxalsäure und wird ebenso wie die vorhergehende Verbindung bei gelindem Erwärmen im Wassserstoffstrom unter Elimination von, wie es scheint, $\frac{1}{4}$ des Stickstoffs reducirt. Beim Erhitzen von Platinsalmiak endlich mit Kalilauge, das auf einmal zugesetzt war, entstand Chloroxyknallplatin $Pt_4N_4ClO_{13}H_{23}$, welches bei 152° $4\,H_2O$ verliert, Oxalsäure nicht oxydirt, durch Wasserstoff unter Elimination von 2 N zersetzt wird. Es stehen demnach diese vier Verbindungen in einfachem Verhältniss zu einander:

$Pt_4N_4Cl_4O_{12}H_{24}$ Tetrachlorknallplatin
$Pt_4N_4Cl_3(OH)O_{12}H_{24}$ Trichloroxyknallplatin
$Pt_4N_4Cl_2O\,.\,O_{11}H_{22}$ Dichlorknallplatin
$Pt_4N_4Cl(OH)O\,.\,O_{11}H_{22}$ Chloroxyknallplatin.

Hr. O. Grothe hat die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metajodbenzoësäure (dargestellt mittelst der Diazoverbindung aus der

Metamidobenzoësäure) entstehenden Jodnitrobenzoësäuren untersucht. Es entstehen drei Nitrojodbenzoësäuren, welche durch Ueberführung in die Barytsalze und fractionirte Krystallisation derselben von einander getrennt wurden. Die α-Metajodnitrobenzoësäure schmilzt bei 235°, ist in Wasser, namentlich in salzsäurehaltigem, schwer löslich, in den Lösungen der β- und γ-Säure leicht löslich. Das Bariumsalz enthält 3 H_2O und bildet weisse, glänzende Nadeln, das Calciumsalz enthält 3 H_2O und bildet lange, gelbe Blätter, das Strontiumsalz enthält 4 H_2O, glänzende, weisse Nadeln, das Ammoniumsalz enthält 1 H_2O, schlecht ausgebildete Nadeln, das Natrimsalz enthält 3 H_2O, schlecht ausgebildete Nadeln, das Magnesiumsalz bildet hygroskopische Blättchen. Das Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich. Der Aethyläther schmilzt bei 84°.

Die β-Metajodnitrobenzoësäure ist gelblich weiss, schmilzt bei 174°, ist, namentlich in angesäuertem Wasser leicht löslich und schmilzt beim Kochen darunter zu einem klaren Oel. Das Bariumsalz enthält 6 H_2O, welche es schon an der Luft verliert, hellgelbe derbe Nadeln, das Calcium- und Strontiumsalz sind wasserfrei, das Ammoniumsalz, honiggelbe Tafeln, enthält 1 H_2O, das Kaliumsalz, honiggelbe, hexagonale Prismen, enthält 8 H_2O, das Natriumsalz, monosymmetrische, gelbe Tafeln, enthält 4 H_2O. Das Lithiumsalz, röthliche Nadeln, enthält 1 H_2O. Das Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich. Der Aethyläther bildet grosse, gelbe Tafeln und schmilzt bei 64°.

γ-Metajodnitrobenzoësäure entsteht in verhältnissmässig geringster Menge, ist intensiv gelb, schmilzt bei 192°, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt nicht beim Kochen unter demselben. Das Bariumsalz, intensiv gelbe Blättchen, enthält 3 H_2O, die es über Chlorcalcium verliert, das Calciumsalz, gelbe Blättchen, enthält $3\frac{1}{2} H_2O$, das Strontiumsalz, gelbe Nadeln, enthält 4 H_2O, das Natriumsalz, seidenglänzende, gelbe Nadeln, enthält 1 H_2O. Das Zink-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich.

Die Amidirung der drei Nitrosäuren gelingt nur in eisessigsaurer Lösung, in wässeriger Lösung tritt Zersetzung unter Entwickelung von Joddämpfen ein.

α-Metaamidojodbenzoësäure dunkelbraune, leicht lösliche Krystalle, bei 137° schmelzend. Das Chlorhydrat bildet klare, bald röthlich werdende Nädelchen. Das Bariumsalz rechtwinklige Täfelchen, enthält 1 H_2O. Das Strontiumsalz ist hygroskopisch, das Blei, Silber, Quecksilber und Kupfersalz sind unlöslich.

β-Metaamidojodbenzoësäure bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und schmilzt unter starker Zersetzung bei 209°. Die Säuresalze sind unbeständig. Das Barium- und Strontiumsalz sind wasserfrei, das Calciumsalz enthält 2 H_2O. Das Blei-, Silbersalz etc. sind

unlöslich. Durch nascirenden Wasserstoff werden beide Säured in die bei 143—144° schmelzende Orthoamidobenzoësäure verwandelt.

Hr. Ostwald hat eine grosse Anzahl von Bestimmungen ausgeführt über die Volumenveränderungen bei der Neutralisation der Alkalien durch verschiedene Säuren und berechnet daraus die relative Affinität der verschiedenen Säuren zu den Alkalien, indem er die Affinität der Salpetersäure = 100 setzt (vergl. Ber. XI 147).

Hr. C. Councler hat eine Reihe organischer Borverbindungen studirt. Borsäureallyläther $B(OC_3H_5)_3$ wurde nach der Methode von Schiff durch Erhitzen von Allylalkohol mit Borsäureanhydrid in geschlossenen Röhren und Rectification des Produkts dargestellt. Er siedet zwischen 168—175°, besitzt einen zu Thränen reizenden Geruch und wird durch Wasser augenblicklich unter Borsäureabscheidung zersetzt. Durch Einwirkung von Zinkäthyl wurde daraus eine zwischen 110—121° siedende Flüssigkeit erhalten, die der Analyse zufolge Borglyceryl C_3H_5B zu sein scheint. Ihr Dampf entzündet sich schon bei gelinder Erwärmung an der Luft, so dass auch mit ihr alle Operationen in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden mussten. In Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Brom tropfenweise versetzt addirt der Borsäureäther 6Br und geht in $(C_3H_5Br_2O)_3B$ über, eine dicke bräunliche Flüssigkeit, die beim Erhitzen auf über 120° ohne zu sieden sich unter reichlicher Entbindung von Bromwasserstoffsäure zersetzt und durch Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol zerfällt.

Der Borsäureisobutyläther $B(OC_4H_9)_3$ in derselben Weise dargestellt, ist eine leicht bewegliche, bei 212° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser allmälig zersetzt wird. Durch Ammoniakgas, Anilin und Schwefelkohlenstoff wird er nicht verändert, durch Phosphorpentasulfid, welches bei gelindem Erwärmen heftig auf den Aether reagirt, scheint der entsprechende geschwefelte Aether zu entstehen, konnte jedoch, da er auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung siedet, nicht in reinem Zustande gewonnen werden.

Hr. Councler macht darauf aufmerksam, dass die Siedepunktsdifferenz je zweier Borsäureäther dreimal so gross ist als die der Alkohole; so ist die Differenz zwischen Aethyl- und Propylalkohol (78° und 96.5°) = 18.5°, die ihrer Borsäureäther (119° und 172°) = 3 × 18.5° etc.

Der Borsäureisopropyläther siedet bei 140°, durch Wasser wird er, da er damit nicht mischbar ist, nur allmälig zersetzt. Der Borsäurecapryläther konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden, da er sich bei der Destillation auch im Vacuum zersetzte. Wird derselbe im lufterfüllten Raum erhitzt, so destillirt bei 170° eine Flüssigkeit über, welche als Methylhexylketon, entstanden durch die Oxydation des Caprylalkohols, erkannt werde.

Aus Glycol und Borchlorid hat Hr. Councler ferner den Triäthylen-Monoborsäureäther dargestellt, $B(O.C_2H_4OH)_3$, welcher eine gelblich weisse, feste, aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse ist, bei etwa 161° schmilzt, zuvor jedoch erweicht und erst tief unter dem Schmelzpunkte krystallinisch erstarrt. Auf Benzol wirkt Borchlorid nicht ein. Benzylalkohol wird dadurch unter Bildung von Benzylchlorid und Dibenzyl zersetzt, wahrscheinlich letzteres in secundärer Reaction aus dem, wie Cannizzaro nachgewiesen hat, zuerst entstehenden Benzyläther entstehend.

Endlich erhielt Hr. Councler bei der Darstellung von Borchlorid häufig eine gelbgrüne Flüssigkeit, die durch Erhitzen auf 100° von allem Borchlorid befreit, die Zusammensetzung $BOCl_3$ zeigte, durch Wasser in Borsäure, Salzsäure und Chlor sich zersetzte, und glaubt daher Hr. Councler aus dieser Verbindung schliessen zu können, dass das Bor auch fünfwerthig auftreten könne.

Hr. R. Schneider macht darauf aufmerksam, dass durch die jüngst von Hrn. Cooke ausgeführte Atomgewichtsbesimmung des Antimons die bereits vor längerer Zeit von ihm gefundene Zahl 120 als Atomgewichtszahl des Antimons bestätigt worden sei.

---

35. R. Gerstl, aus London, den 2. Januar.

In der Chemischen Gesellschaft am 5. December v. J. sprach Hr. C. M. Tidy, „Ueber die Bestimmung der organischen Verunreinigungen im Trinkwasser". Es war dies eine kurze Angabe und skizzenhafte Kritik der üblichsten Methoden der Ermittelung und Bestimmung organischer Bestandtheile in Trinkwässern. Die verschiedenen Arten der sogenannten Verbrennungsprocesse — in denen das zu untersuchende Wasser zur Trockne eingedampft und der Rückstand bis zur Zerstörung der organischen Substanzen calcinirt wird — liefern die wenigst verlässlichen Resultate; Ursache sei der Verlust an organischen Körpern schon beim Verdampfen und nicht vollständiger Zerstörung derselben beim Calciniren; ferner auch Verlust beim Calciniren an unorganischen Stoffen. Die Vorsichtsmassregeln, welche im Processe von Frankland und Armstrong — der in diese Klasse gehört — zur Anwendung kommen, beugen jenen Uebelständen ein wenig vor; hier aber bietet der Zusatz von Schwefligsäurelösung besondere Schwierigkeiten dar; wenn die Menge der Nitrate eine gewisse Grenze überschreitet, so werden sehr grosse Quantitäten von Schwefligsäurelösung erfordert.

Weit bessere Ergebnisse gewinnt man, wenn man den Stickstoff direct im unverminderten Volum Wasser bestimmt. Von den zwei hierher gehörigen Verfahrungsweisen, dem Ammoniak- und dem Sauerstoffpro-

cesse, giebt Verfasser letzterem den Vorzug. Die Schwäche des Ammoniakprocesses bestünde in der Unsicherheit der Farbenbestimmung beim Nesslerisiren; doch sei derselbe sonst, wo es sich nicht um grosse Genauigkeiten handelt, wo man nur die Frage, ob ein Wasser trinkbar oder nicht sei, zu entscheiden hat, allen übrigen vorzuziehen. Der eben erwähnte Sauerstoffprocess besteht im Oxydiren der organischen Materie mittelst Kalipermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure und Bestimmen des verschwundenen Sauerstoffs.

Die Sitzung vom 19. v. M. brachte uns die folgenden Mittheilungen:

Gladstone und Tribe, „Darstellung von Zinkmethyl". Cu-Zn, mit Jodmethyl übergossen und einige Zeit stehen gelassen, lieferte eine krystallinische Masse, die sich als Jodmethylzink, das Analogon von Frankland's Jodäthylzink, erwies. Destillation dieser Masse bei 60° in einer Wasserstoffatmosphäre gab eine in allen ihren Eigenschaften mit Frankland's Zinkmethyl übereinstimmende Flüssigkeit; der Rückstand in der Flasche bestand aus Jodzink. Es entsteht keine andere Verbindung als Jodmethylzink, das dann beim Erhitzen in Jodzink und Zinkmethyl zerfällt.

Hr. H. Debus, „Notiz über die Formel der Glyoxylsäure." Verfasser gab dieser von ihm vor mehreren Jahren durch Oxydiren von Alkohol mittelst Salpetersäure erhaltenen Säure zuerst die Formel $C_2H_4O_4$, nachher $C_2H_2O_3$ [1]) [+ H_2O]. Das Kalisalz enthält ein Molekül Wasser, das Ammonsalz ist wasserfrei. Dieselbe Säure wurde von W. H. Perkin durch Kochen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser dargestellt und ihr die Formel $C_2H_4O_4$ beigelegt; er that dies aus dem Grunde, weil das Ammonsalz beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure zersetzt wird; diese letztere Thatsache schliesst Hr. Perkin aus der Reaction der Ammonsalzlösung gegen Lackmus vor und nach dem Eindampfen. Gegen diese Ansicht wendet Hr. Debus ein, dass die Verschiedenheit der Reaction ausschliesslich auf der Concentration beruhe; bekanntlich reagire 1 Thl. Schwefelsäure in 40000 Thl. Wasser nicht mehr deutlich gegen Lackmuspapier, während eine geringe Concentration dieser Lösung die saure Reaction zu erkennen giebt. Ueberdies hat Hr. Debus eine Lösung von glyoxylsaurem Ammon nach vorangegangener Prüfung mit Lackmuspapier eingedampft, die eingeengte Flüssigkeit nachher mit Wasser auf das ursprüngliche Volum zurückgebracht und nun wieder mit Lackmus geprüft. Der Unterschied in den zwei Reactionen war so gut wie nicht vorhanden. Hrn. Perkin's Schlussfolgerung fusst auf der Aussage eines Stückchen Lackmuspapiers; andererseits ist das in Rede stehende Ammonsalz so sicher ein Ammonsalz wie Chlorammonium, denn

[1]) Diese Berichte IV, 69; VIII, 188, 272.

es wird beim Behandeln mit Aetzkali Ammoniak entbunden, mit Platinchlorid ein Niederschlag erhalten, u. s. w. In einer bald zu veröffentlichenden Abhandlung wird der Verfasser weiter auf diesen Gegenstand eingehen.

Beim Besprechen der vorstehenden Mittheilung erklärte sich Hr. Frankland für die ältere Formel, $C_2 H_4 O_4$, da er nicht einzusehen vermöge, wie zwei Halbmoleküle von Hydroxyl an ein Kohlenstoffatom gebunden sein können.

T. Wills, „Bildung von Stickstoffoxyden durch den elektrischen Bogen in der Luft". Die mit 60 Grove-Elementen (welche sich ausserhalb des Laboratoriums befanden) in Verbindung stehenden Kohlenspitzen wurden mit einem Glastrichter bedeckt und durch diesen ward die Luft in eine dünne Aetzkalilösung aspirirt. Aus der Bestimmung des zurückgehaltenen Stickstoffs ergab sich, dass in der Stunde die erstaunliche Menge von 0.54 g Stickstoffpentoxyd gebildet wurde.

W. Foster, „Wirkung alkalischer Hypobromite auf stickstoffhaltige Körper". Oxamid giebt 75 pCt. seines Stickstoffs ab; der zurückgebliebene Stickstoff befindet sich in Gestalt von Cyanat. Aus Harnstoff können 92 pCt. Stickstoff entbunden werden; auch hier ist der Rest des Stickstoffs Cyanat. Kochen von Ferrocyankalium mit Natriumhypobromit giebt eine dunkelrothe Flüssigkeit, die Sauerstoff abzugeben vermag und alle Charaktere einer Lösung von eisensaurem Natron besitzt. Etwa ein Drittel des Stickstoffs wird als Gas freigemacht; der Rest verbleibt als Cyanat.

E. H. Letts, „Zwei neue Kohlenwasserstoffe aus Terpentin". Trägt man Natrium in geschmolzenes Terpentinhydrochlorid ein, so findet heftige Einwirkung statt und das Reactionsprodukt giebt beim Destilliren einen beim Abkühlen erstarrenden, weissen Körper, und bei viel höherer Temperatur ein Oel. Der feste, bei 94° schmelzende, bei 157—158° siedende Körper hat die Formel $C_{10} H_{17}$. Mit Chlor wurden mehrere Verbindungen, darunter $C_{10} H_{17} Cl$ und $C_{10} H_{17} Cl_2$, erhalten. Verfasser giebt dem neuen Abkömmling den Namen „Turpenyl". Das ölige Destillat, das bei 321° siedet, besitzt die Formel $C_{20} H_{34}$ und wird vom Verfasser als „Diturpenyl" bezeichnet.

S. Sugiura und C. F. Cross, „Bereitung von überjodsaurem Barium". Beim Erhitzen von jodsaurem Barium in einem Strome trockener Luft ward das überjodsaure Salz, $Ba_5 J_2 O_{12}$, erhalten. Es wird hieraus geschlossen, dass das Jod sich direct oxydirt, nicht aber dass Sauerstoff durch Jod ersetzt werde.

T. S. Humpidge und W. Burmey, „Notiz über Erbium und Yttrium". Die Verfasser beabsichtigten, diese Metalle behufs eingehenderen Studiums ihrer Eigenschaften aus Gadolinit zu isoliren. Sie fanden Bunsen's Methode am besten, doch gelang es ihnen nicht, die Metalle in zusammenhängender Masse zu gewinnen. Das Oxyd des erst-

genannten Metalles ward rein genug und in hinreichender Menge erhalten, um das Atomgewicht des Metalls zu 171.61 festzustellen; mit dem zweiten Metalle hatten sie nicht so guten Erfolg.

---

36. H. Schiff, aus Turin, 2. Januar 1879.

Mit besonderer Berücksichtigung einer Arbeit von J. Clermont über das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften theilt G. Bellucci (Atti dei Lincei Vol. 2) einige hierauf bezügliche Versuche mit. Er weist zunächst nach, dass die von Clermont angewandte und an und für sich vortreffliche Schönbein'sche Reaction mittelst Eisenvitriol, Jodkalium und Stärkemehl bei Pflanzensäften nicht anwendbar sei, sofern Gerbstoff und der im Zelleninhalt gelöste, freie Sauerstoff ganz ähnliche Reactionen geben könnten, und dies sei bei Clermont's Versuchen in der That der Fall gewesen. Zur Entdeckung von Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften sei die Chromsäurereaction die allein brauchbare, und es sei zweckmässig, den Saft durch Schütteln mit Aether zuerst von Chlorophyll zu befreien. Mit den Säften von 200 Pflanzen hat Bellucci die Chromsäurereaction nicht erhalten können, aber sie trat unfehlbar ein, wenn, als Gegenprobe, einige Cubikcentimeter einer 5 procentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zugefügt wurden. Ist diese Lösung neutral, so wird das Wasserstoffsuperoxyd innerhalb einiger Stunden zersetzt; enthält sie aber $\frac{1}{500}$ Schwefelsäure, so war in allen Fällen nach mehreren Stunden und in einzelnen nach mehreren Tagen noch unzersetztes Wasserstoffsuperoxyd nachweisbar. Wasserstoffsuperoxyd sei demnach in den Pflanzensäften nicht vorhanden.

J. Moleschott (Accad. delle Scienze di Torino Vol. 13) hat den Wassergehalt von menschlichen Horngeweben in verschiedenen Jahreszeiten bestimmt. Im Mittel beträgt derselbe bei Haupt- und Barthaaren gegen 13 pCt., in Nägeln gegen 14 pCt. Hiervon werden etwa $\frac{3}{4}$ in einem Strom trockner Luft bei mittlerer Temperatur sehr langsam abgegeben, der Rest erst bei 110—120°. Der Wassergehalt obiger Gewebe beträgt im Winter 11—12 pCt., im Sommer 13—15 pCt. Der Grund des im Sommer grösseren Wassergehalts sei weniger in atmosphärischen Verhältnissen zu suchen als vielmehr darin, dass die Hautthätigkeit im Sommer eine stärkere sei, wie denn auch die Horngewebe im Sommer stärker wachsen als im Winter.

D. Tommasi (Istituto lombardo [2] Vol. XI.) hat weitere Versuche über die Färbung des Chlorsilbers im Sonnenlichte angestellt. In Chlorsilber, welches 2—3 Monate lang dem Lichte ausgesetzt gewesen, zeigte sich der Chlorgehalt um etwa 1.5 pCt. vermindert. Bei Proben, welche 30 Tage lang unter Wasser insolirt worden waren,

betrug dagegen die Verminderung etwa 12 pCt. Chlorsilber, unter gesättigtem Chlorwasser insolirt, färbt sich ganz schwach violett und verändert sich dann nicht weiter. Wird ½ g Chlorsilber in ein Röhrchen von 6 ccm Inhalt eingeschmolzen und so dem Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt es sich violett, nimmt aber im Dunkeln allmälig wieder seine weisse Farbe an, und es kann dieser Versuch mit dem gleichen Röhrchen öfters wiederholt werden. In trockenem Zustand violett gewordenes Chlorsilber entfärbt sich auch, wenn es im Dunkeln mit gesättigtem Chlorwasser geschüttelt wird. — Wird eine Silberplatte 10—15 Minuten lang in eine gesättigte Lösung von Eisenchlorid eingetaucht, so überzieht sie sich mit einer sehr dünnen Schicht von violettem Subchlorür, welche, mit Wasser abgewaschen und dann getrocknet, im Sonnenlichte sich weiss färbt. Ebenso wirkt blaues Licht, weniger energisch das violette und nur sehr schwach das rothe, gelbe und grüne Licht.

Wässrige Chlorallösungen werden durch Schütteln mit Zink oder Cadmium nur in geringem Maasse zersetzt, etwas reichlicher durch Zink und Kupfer, welche in diesem Falle eine Kette bilden. Viel weiter geht die Zersetzung nach D. Tommasi (Istituto lombardo [2] Vol. XI.), wenn Lösungen von Kupfersulfat oder Kupferacetat zugesetzt werden. Nimmt man auf gleiche Mengen Chlorallösung gleiche Mengen von einem der Kupfersalze und schüttelt mit Zink oder Cadmium, so wird für eine gewisse Menge gelösten Zinks mehr Chloral reducirt als für eine äquivalente Menge Cadmium. Für dasselbe Metall wird bei Ausscheidung einer gewissen Menge Kupfer aus dem Sulfat mehr Choral reducirt als bei Ausscheidung der gleichen Menge Kupfer aus dem Acetat. Wie bei früheren, analogen Reductionsversuchen erklärt der Verfasser die beobachtete Verschiedenheit der Resultate durch die Annahme, dass concomitirenden exothermischen Reactionen ein wesentlicher Antheil an der Zersetzung des Chlorals zuzuschreiben sei, und dass die zersetzte Menge Chloral eine grössere sein müsse, wenn bei der Zersetzung des Kupfersalzes in der einen oder anderen Weise eine grössere Menge von Wärme frei werde. Der Verfasser hat auch noch zu bestimmen versucht, welcher Antheil an der Zersetzung des Chlorals der Kette Kupfer — Zink wahrscheinlich zukomme.

Eine Abhandlung von A. Cossa (Lincei [3] Vol. II) über Serpentine aus dem Aostathal enthält Gesteinanalysen und meisterhaft ausgeführte Abbildungen von transparenten Schliffflächen, ist aber im Allgemeinen nur von rein geognostischem Interesse. — Durch Zusammenschmelzen von Kieselerde und Magnesia, auch ohne Flussmittel und ohne Zusatz von Chlormagnesium, hat Cossa das Silicat $SiMgO_3$ als dendritisch krystallisirte Masse erhalten.

In einer Abhandlung über die Temperatur der Sonne giebt F. Rossetti (Lincei [3] Vol. II), im Anschluss an die Temperaturbestimmungen, über welche ich früher berichtet hatte, noch eine Anzahl weiterer Bestimmungen. In dem heissesten Theil der Flamme eines Bunsenbrenners, dessen Temperatur früher zu etwa 1200° gefunden worden, werden berusste Metallscheiben von 100 mm Durchmesser eingeführt, welche dann folgende Temperaturmaxima annahmen:

Kupferscheibe 1 mm dick .	987°
- 2 - - .	945°
- 3 - - .	923°
Eisenscheibe sehr dünn . .	1035°
Platinscheibe - - . .	1147°
Magnesiacylinder 6 mm dick	1160°
Kupferkugel	760°.

Der im Knallgasgebläse nicht sehr stark glühende Magnesiacylinder ergab eine Temperatur von 1963°, während für den brillant leuchtenden Cylinder 2167° und 2396° bestimmt wurden. Rossetti entwickelt dann, mittelst bis oberhalb 300° direct gemessener Temperaturen, eine Formel für die Beziehung zwischen der ausgestrahlten und durch die Thermosäule gemessenen Wärme zur Temperatur des ausstrahlenden Körpers. Er zeigt dann, dass die bis zu 300° entwickelte Formel sich auch bei Extrapolationen bis zu 2400° anwendbar erweise. Er discutirt dann die Anwendbar der Formel auf sehr viel weiter gehende Extrapolationen und in welcher Weise im Resultat etwaige Fehler compensirt werden, oder in welchem Maasse die einzelnen Beobachtungsfehler auf das Resultat der Berechnung von Einfluss sein könnten. Aus einer grossen Anzahl von mittelst der Thermosäulen ausgeführten Bestimmungen von Temperaturen im directen Sonnenlicht und nach Anbringung aller hierbei nöthigen Correctionen, wird für die Temperatur der Sonne ein Werth von 9965° berechnet. Hierbei ist die Wärmeabsorption der Erdatmosphäre in Rechnung gebracht, nicht aber die der die Photosphäre umgebenden, eigentlichen Sonnenatmosphäre. Kommt letzterer, wie es P. Secchi annimmt, ein ziemlich bedeutendes Wärmeabsorptionsvermögen zu, so würde sich für die Temperatur der Sonne eine noch sehr viel höhere berechnen. Die Abhandlung von Rossetti ist, was Methode, Klarheit der Darund Präcision der experimentellen Resultate betrifft, eine in jeder Beziehung sehr lesenswerthe.

F. Selmi (Lincei (3), Vol. II) hat gefunden, dass Zink aus weingeistigen Lösungen von Phosphor oder aus wässerigen von Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff oder von Eisensalzen geringe Mengen dieser Körper auf sich niederschlägt und sehr hartnäckig zurückhält. Das einige Stunden in den Lösungen von Phosphor oder Phosphorwasserstoff aufbewahrte Zink giebt an Wasser, Alkohol oder Aether

nichts ab, wohl aber an Schwefelkohlenstoff und theilweise an Chloroform. Im Kohlensäurestrom auf 140° erwärmt, verliert es nichts, wohl aber beim Schütteln mit Wasser und Luft bei mittlerer Temperatur. Unter sonst völlig gleichen Verhältnissen angestellte Versuche haben ergeben, dass das derart bekleidete Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder mit kaustischen Alkalien in der gleichen Zeit viel mehr Wasserstoff entwickelt als nicht verändertes. Umkleidetes und und reines Zink bilden mit Säuren oder Alkalien eine Kette, aber das umkleidete Zink ist ein schwächerer Elektromotor als reines. Auch Lösungen von unterphosporiger Säure können das Zink in ähnlicher Weise verändern. Selmi ist der Ansicht, dass es sich hier nur um Oberflächenanziehung, nicht um eine chemische Verbindung, handle. Werden Zinkspähne in gasförmigem Phosphorwasserstoff (über Wasser?) eingeführt, so erfolgt keine merkliche Volumabnahme, aber das Zink zeigt sich bei der Herausnahme in der oben angegebenen Weise verändert.

An die oben erwähnte Veröffentlichung von J. Moleschott schliesst sich eine grössere Abhandlung desselben Verfassers über das Wachsthum der Hornsubstanzen des menschlichen Körpers und die hierdurch bedingte Stickstoffausscheidung an (Accad. d. Scienze di Torino Vol. 14). Die Abhandlung gehört mehr der chemischen Physiologie als der physiologischen Chemie an, und ich begnüge mich damit, hier auf dieselbe nur hinzuweisen.

37. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Walter Weldon. Fabrikation von Soda und Potasche nach dem Leblanc-Verfahren. (Engl. P. No. 133 v. 11. Jan. 1878.) Dieses Verfahren schliesst sich an das auf Seite 2158 Jahrg. 1878 erwähnte von Pechiney und kann damit combinirt werden.

Am Ende des Leblanc-Processes, nachdem alles Schwefelnatrium mit dem kohlensauren Kalk sich umgesetzt hat, tritt in Folge der erhöhten Temperatur eine umgekehrte Reaction ein, und es bildet sich wieder Schwefelnatrium. Obgleich die Menge desselben in der Rohsoda gewöhnlich noch nicht 1 pCt. beträgt, ist das Vorhandensein desselben sehr schädlich, da es Eisen in die Soda bringt und sich in Sulfat verwandelt. Die Bildung des Natriumsulfids wird nun vermieden, bezw. wieder rückgängig gemacht, wenn ein paar Minuten vor dem Abstich der Charge eine gewisse Menge kohlensaurer Kalk derselben zugemischt wird, etwa ein Siebentel der ursprünglichen Kalkmenge. Durch diesen Zusatz wird einmal die Temperatur im Ofen erniedrigt, so dass die Bildung von Natriumsulfid nicht stattfinden kann; sodann wird schon gebildetes wieder in Natriumcarbonat über-

geführt. Zweckmässig geschieht dieser Zusatz zugleich mit dem von Natriumsulfat, der nach Pechiney die Cyanide in der Rohsoda zerstört.

Ernst Siermann in Stettin. Verfahren der Herstellung von Soda und Potasche aus Schwefelalkalien. (D. P. No. 3280 vom 18. Jan. 1878.) Schwefelkalium oder Schwefelnatrium werden in einer Kugelmühle zerkleinert. Dann wird dem Schwefelmetall in derselben Kugelmühle Thonerde zugesetzt und jenes innig damit gemengt. Die Thonerde wird vorher auf ihren Wassergehalt untersucht und dem Schwefelmetall etwas weniger Thonerde zugesetzt, als zur Bildung von Aluminat nöthig ist. Alsdann wird die Mischung in eisernen Muffelöfen zersetzt, deren Böden vertieft sind, und die an der einen Seite ein Arbeitsloch und oben ein anderes Loch besitzen, in welches ein eisernes Rohr eingefügt ist. Dieses führt zu einem Sammelraum, in welchen die aus den einzelnen Muffelöfen führenden, eisernen Rohre münden, und von wo aus die durch die Zersetzung gebildete schweflige Säure in eine Schwefelsäurebleikammer geleitet wird. Die eisernen Muffelöfen sind derart eingemauert, dass sie vom Feuer rings umspült werden. Das Gemenge von Schwefelmetall und Thonerde wird darin unter allmälig verstärktem Luftzutritt zum Glühen gebracht. Dabei bildet sich Kali- oder Natronaluminat, und der Schwefel entweicht als schweflige Säure in die Bleikammer. Das Aluminat wird aus dem Ofen gezogen und derselbe von neuem beschickt. Die Beschickung der einzelnen Muffelöfen muss abwechselnd geschehen, damit das Einströmen der schwefligen Säure in die Kammer ein möglichst gleichmässiges sei. Die geglühte Masse kommt in eiserne Behälter, wo sie in Wasser gelöst und alsdann von dem Ungelösten (Kohlenstückchen etc.) in andere eiserne Gefässe abgezogen wird. Darauf wird durch die Aluminatlösung mittelst eines Dampfstrahl-Apparates Kohlensäure hindurchgepresst, als welche am bequemsten die Feuerungsgase der Zersetzungs-Muffelöfen, die man deshalb mit Koks heizt, benutzt werden. Die Lauge, welche kohlensaures Kali resp. Natron nebst geringen Mengen der betreffenden Sulfate enthält, wird auf Soda resp. Potasche verarbeitet, während die abgeschiedene Thonerde getrocknet wird und zur Zersetzung neuer Mengen Schwefelmetalls dient.

Josef Tscherniak und Heinrich Günzburg in Paris. Synthetisches Verfahren Rhodan- und Ferrocyan-Verbindungen darzustellen und die hierzu dienenden Apparate (D. P. No. 3199 v. 9. April 1878). Das Verfahren basirt auf Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. In einen Papinianischen Kessel, der im Innern emaillirt ist, werden 100 Theile Schwefelkohlenstoff und 200 Theile einer 85procentigen Ammoniaklösung gebracht.

Der Kessel ist mit einem schraubenförmigen Rührer versehen, welcher gestattet, die Flüssigkeiten innig zu mischen.

Der untere Theil des Kessels wird durch eine Dampfschlange bis auf 110° erwärmt, während der obere Theil durch Wasser kühl gehalten wird. Es entsteht dadurch während der ganzen Dauer der Operation eine continuirliche Destillation des flüchtigsten Körpers, des Schwefelkohlenstoffs, von den heissen Theilen zu den kälteren des Apparates und die Mischung geht automatisch aufs vollständigste vor sich.

Nachdem die Erwärmung drei bis vier Stunden gedauert hat, ist die Operation vollendet; es bildet sich Rhodan-Ammonium und Schwefelwasserstoff nach folgender Formel

$$CS_2 + 2NH_3 = H_2S + NCS.NH_4.$$

Wenn die Operation vollendet ist, drängt der im Innern des Kessels herrschende Druck die Flüssigkeit durch einen besonderen Kühler hindurch in ein Gefäss, welches gestattet, den noch nicht gebundenen Schwefelkohlenstoff auszuziehen. Von da läuft die Flüssigkeit ab in einen Behälter mit doppelten Wänden, in welchem die Flüssigkeit verdampft wird.

Man hört mit der Verdampfung auf, wenn die Temperatur der Flüssigkeit 120° erreicht hat und bringt dann die Rhodan-Ammoniumlösung mit der nöthigen Menge ungelöschten Kalkes in einen besonderen Apparat, um das in dem Rhodanammonium enthaltene Ammoniak, welches die Hälfte der ganzen in Verwendung genommenen Menge Ammoniaks ausmacht, wiederzugewinnen und um jenes Salz in Rhodancalcium überzuführen.

Wenn es sich darum handelt, Schwefelcyanammonium selbst als Handelswaare zu gewinnen, braucht man nur die bei 125° abgedampfte Flüssigkeit auskrystallisiren zu lassen, um ein ganz reines, schön krystallirtes Salz zu erhalten.

Der Rhodankalk dient als Hülfsprodukt in der Fabrikation anderer Rhodanverbindungen. Man braucht nur irgend ein lösliches Carbonat oder Sulfat zuzusetzen, um einen Niederschlag von schwefel- oder kohlensaurem Kalk und eine Lösung einer neuen Rhodanverbindung zu gewinnen.

Um die Ferrocyanverbindung darzustellen, mischt man sehr innig sechs Mol. Rhodankalium mit fünf Mol. Kalk, fünf Atomgew. Kohle und einem Mol. fein zertheiltem Eisen. Letzteres gewinnt man, indem man in einem Apparat, welcher gestattet, das reducirte Eisen unter Abschluss der Luft zu entfernen, Rückstände von guten Pyriten mittelst Kohle reducirt.

Die Mischung dieser vollständig getrockneten Stoffe wird bis zur Rothglühhitze erwärmt, und es findet dann folgende Reaction statt:

$$6NCSK + 5CaO + 5C + Fe = FeS + 5CaS + 5CO + 6CNK.$$

Die gewonnene Lösung ist concentrirt und zur Krystallisation geeignet; sie liefert reichlich schöne Krystalle von Ferrocyankalium.

Zernikow in Oderberg stellt nach D. P. No. 3774 v. 10. März 1878 hydraulischen Kalk her, indem er Ziegelmehl mit Kalk (gelöscht oder als Aetzkalk) mengt und so lange mit Wasser kocht, bis die Ziegelmehltheile mit einer dünnen Schicht von kieselsaurem Kalk überzogen sind. Beim nachherigen Glühen derselben nehmen sie statt der röthlichen eine gelbgraue Farbe an.

v. Dechend in Bonn. Verfahren Gypsabgüsse abwaschbar zu machen. (D. P. No. 2303 v. 1. Mai 1878.) Das Verfahren beruht auf der Herstellung unlöslicher Niederschläge in den Poren der Gypsabgüsse, ohne dass dabei Metalloxyde, wie Eisenoxyd, das zur Bildung von Flecken Anlass giebt, sich ausscheiden. Letzteres ist bei dem Reissig'schen Verfahren, an welches das vorliegende sich anschliesst, der Fall. Die Gypsabgüsse werden zunächst mit einer warmen, gesättigten Boraxlösung bepinselt, sodann mit warmer, gesättigter Chlorbariumlösung und endlich mit heisser Seifenlösung.

Julius Quaglio in München. Verfahren zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff und anderen Schwefelverbindungen. D. P. 3785 v. 29. Juni 1878. Vgl. Quaglio, Engl. P. 3980 v. 27. Oct. 1877, diese Berichte 1878, S. 1949.

Alfred Longsdon in London hat ein Werkzeug zum Laden der Gasretorten (D. P. No. 3584, v. 1. Juni 1878) construirt, welches in einer vor der Retorte lagernden Mulde bewegliche Schaufeln enthält, die das Material in die Retorte hineinschieben, beim Rückgang aber auf demselben schleifen.

Ein Werkzeug zum Ziehen der Gasretorten, von demselben Erfinder herrührend (D. P. No. 3585, v. 1. Juni 1878), wird von verschiedenen Hakensystemen gebildet, die an einer Stange befestigt sind. Die Haken sind zum Theil beweglich und breiten sich durch Drehung fächerförmig aus, wobei sie sich in die Gascoks eindrücken.

Paul Friese und C. Kesseler in Berlin haben zur Conservirung von Säcken, in denen Superphosphat verpackt wird, das Verfahren von Behm und Möller (D. P. No. 271, v. 21. August 1877; vergl. diese Ber. 1878, S. 261) dadurch verbessert, dass sie die Säcke mit Chlorbarium und essigsaurem Calcium tränken. Während früher die freie Schwefelsäure in dem künstlichen Dünger aus dem Chlorbarium Salzsäure frei machte, welche den Sack zerstören musste, verbindet diese sich jetzt mit dem Kalk und unschädliche Essigsäure wird in Freiheit gesetzt. (D. P. No. 3697, v. 25. Mai 1878).

Aus der bei der Reinigung des Petroleums und Solaröls abfallenden Schwefelsäure stellt W. P. Jenney in Boston nach D. P. No. 3577, v. 8. Mai 1878 einen harzartigen Körper dar. Die Schwefelsäure wird mit Wasser vermischt, wobei sich ein dickes Oel abscheidet, dies wird mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann der Destillation unterworfen. Nachdem die bis 250^0 siedenden Oele

abdestillirt sind, wird ein Strom Luft durch den Rückstand geblasen, wodurch derselbe sich in ein dunkel gefärbtes Harz verwandelt, welches zur Bereitung von Firniss und Lack dienen soll und, mit Kautschuk zusammengeschmolzen, ein gutes Isolirungsmaterial abgiebt.

George W. Wigner in London. Verfahren zur Reinigung des Cloakenwassers zur Gewinnung eines festen Düngers aus demselben. (D. P. No. 2956, v. 8. December 1877, Landesrechtl. patentirt.) Das Wasser wird durch folgende Stoffe gereinigt: Alaun (338 Gewth.), Blut (2), Thon (1010), Magnesia (5), gebrannter Thon (10), Kochsalz (5), Thierkohle (15), Pflanzenkohle (20), magnesiahaltiger Kalkstein (1), schwefelsaure Thonerde (90), schwefelsaures Eisen (2), schwefelsaurer Kalk (35), Thonerde (50). Hiervon kommen 4 Pfd. auf 1000 l. Der Niederschlag bildet den Dünger, derselbe kann aber vorher wiederholt zur Fällung von Schmutzwasser dienen. In der Patentschrift sind zahlreiche Apparate zur Ausführung der Operationen beschrieben.

Peter Jacques in Hemmingen und Alfr. Sauval in Strassburg ersetzen bei der Weissgerberei das Eiweiss durch den Pflanzenschleim der Eibischwurzel und ähnlicher Pflanzen. (D. P. No. 3644, v. 29. Januar 1878.)

Edm. Hawthorn Micklewood, George Pearson Friend und William Rabley in Paris. Verfahren zur Gerbung von künstlichem Leder. (D. P. No. 3128, v. 19. März 1878.) Lederabfälle werden mit Natronlauge behandelt; wenn die Abfälle erweichen und gallertartig werden, dann wäscht man dieselben und bringt sie mit Wasser in einen Lumpenwolf, in welchem sie nach einigen Stunden in einen faserigen Brei umgewandelt werden.

Dieser Brei wird alsdann in durchlöcherte Formen gefüllt, in welchen ihm der Ueberschuss an Feuchtigkeit entzogen wird. Die einzelnen Blätter werden, nachdem man sie aus den Formen genommen hat, zum Trocknen aufgehängt.

Wenn dieselben beinahe getrocknet sind, gerbt man sie, wenn nöthig, von neuem in einer Gerbstofflösung, in welcher Kochsalz aufgelöst ist und zwar im Verhältniss von ungefähr 150 g auf 4 l, man kann jedoch das Salz mit gleichem Vortheil auch nach dem Gerben anwenden. Nachdem man die Blätter wiederum aufgehängt und getrocknet hat, lässt man sie zum Schlusse zwischen schweren Walzen hindurchgehen, worauf sie fertig sind.

Auf diese Weise kann das Leder in der Dicke von Papier bis zu 7 oder selbst bis zu 10 cm Dicke hergestellt werden.

Johann Peter Griess in Stapenhill, Burton on Trent, England. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch paarweise Verbindung von Diazophenolen mit Phenolen. (D. P. No. 3224, v. 12. März 1878.) Wir vervollständigen hier die bereits S. 1856, Jahr-

gang 1878 der Berichte kurz angeführte Mittheilung nach dem D. P., zunächst durch Aufzählung derjenigen Diazophenole und Phenole, durch deren gegenseitige Einwirkung Griess bis jetzt Azo-Farbstoffe von praktischer Bedeutung erhalten hat.

1) Diazophenole: Diazonitrophenol, Diazonitrobromphenol, Diazodichlorphenol, Diazosulfophenol, Orthodiazosulfophenol, Diazochlorsulfophenol, Diazobromsulfophenol, Diazojodsulfophenol, Diazonitrokresol, Diazosulfokresol, Diazosalicylsäure, Diazosulfosalicylsäure.

2) Phenole: Phenol, Kresol aus Steinkohlentheeröl, α-Naphtol, β-Naphtol, β-Sulfonaphtol, α-Sulfonaphtol, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin, Dioxysulfonaphtalin. Ueber die allgemeine Darstellungsmethode macht Hr. Griess folgende Angaben: Durch die Combination von je einem Gliede der vorstehend angeführten Diazophenolklasse mit je einem Gliede der Phenolreihe ist ein neuer Azo-Farbstoff darzustellen.

Alle Farbstoffe, welche durch Einwirkung der oben verzeichneten Diazophenole auf Phenol, Kresol, Resorcin und Orcin entstehen, sind gelb, orange oder braun, während vermittelst der Diazoverbindungen aus α-Naphtol, β-Naphtol und Dioxynaphtalin sowie aus deren Sulfoderivaten braune, violette und rothe Farbstoffe erhalten werden. In allen Fällen gelangen gleiche Moleküle des Diazophenols und des Phenolkörpers zur Verwendung. Da bekanntlich die Darstellung der Diazoverbindungen aus den entsprechenden Amidoverbindungen in theoretisch glatter Weise verläuft, so können auch gleiche Moleküle der letzteren und der Phenolkörper in Arbeit genommen werden. Der Zusammenschluss der Diazophenole mit den erforderlichen Phenolen vollzieht sich in der Kälte und in einer Lösung, welche bis zum Schluss der Operation schwach alkalisch erhalten wird.

Freie Mineralsäuren verhindern die Farbstoffbildung, freie Essigsäure dagegen wirkt nicht schädlich. Das Diazophenol wird der Phenollösung langsam und unter stetem Umrühren zugesetzt und schliesslich die Mischung zur Vollendung der Reaction mindestens eine Stunde sich selbst überlassen. In manchen Fällen scheidet sich der Farbstoff am Schlusse der Operation in Form einer schwer löslichen Alkaliverbindung aus und kann von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und rein erhalten werden, in anderen Fällen bleibt derselbe in Lösung und wird durch Zusatz von Kochsalzlösung in Salzform oder durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in freier Form abgeschieden.

Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother, brauner und gelber Farbstoffe durch Einwirkung der Disulfosäuren des Betanaphtols auf Diazoverbindungen. (D. P. No. 3229, v. 24. April 1878.

1) Darstellung der Disulfosäuren. Es werden z. B. 10 kg β-Naphtol mit 30 kg englischer Schwefelsäure 12 Stunden auf 100 bis 110° C. erhitzt. Aus den gebildeten Disulfosäuren werden die Natronsalze dargestellt und getrocknet, hierbei entstehen zwei isomere betanaphtoldisulfosaure Natronsalze, die sich leicht durch Spiritus von 80 bis 90° Tralles trennen lassen. Zur Trennung beider wird das Gemenge mit drei bis vier Theilen Spiritus digerirt; das unlösliche Salz, welches als Salz R. bezeichnet werde, wird abfiltrirt und getrocknet. Während nun Salz R. die rothen Nüancen liefert, erhält man mit dem löslichen Salz G gelbe, und man kann damit beliebig durch die entsprechenden Diazoverbindungen bestimmte Nüancen erzielen.

2) Darstellung der Farbstoffe. Es werden z. B. 6.5 kg Xylidin, 12 kg Salzsäure von 20° B. und 100 kg Wasser gelöst und zu dieser Lösung unter Abkühlen 4.5 kg reines salpetrigsaures Kali hinzugesetzt. Die Lösung des auf diese Weise entstandenen Diazoxylolchlorids wird nun in eine Lösung von 20 kg disulfosaurem Salz R in 200 kg Wasser und 10 kg 10procentiges Ammoniak gegossen, wobei sich der Farbstoff als hellrothe Paste abscheidet. Der Farbstoff wird durch Wiederauflösen und Fällen mit Salz rein erhalten und getrocknet als Natron- oder Kalisalz in den Handel gebracht. Er bildet ein hellrothes Pulver, färbt Seide und Wolle wie Cochenille und ist ebenso wasch- und lichtächt wie diese. Durch Ersetzung des Xylidins in obigem Verfahren durch andere Amine erhält man andere Farbstoffe.

Zu therapeutischen Zwecken stellt H. Drees in Bentheim ein lösliches, zu subcutanen Injectionen geeignetes Quecksilberalbuminat dar. (D. P. No. 3979, v. 1. Mai 1878.) Eine alkalische Albuminlösung wird mit so viel essigsaurem Quecksilberoxyd versetzt, dass von beiden Bestandtheilen kein Ueberschuss vorhanden ist. Das Albuminat wird von den entstandenen Salzen entweder durch Dialyse getrennt oder durch Fällung mittelst Durchleiten von Kohlensäure und Zusatz von Weingeist. Das Präparat ist leicht in schwach alkalischem Wasser löslich.

Anthony van Hagen in Philadelphia. Vorrichtungen an Filtrirapparaten, um den Inhalt derselben gleichförmiger zu erwärmen und die Bildung schädlicher Canäle in denselben zu vermeiden. (D. P. No. 2771, v. 26. März 1878.) Der Filtrirapparat soll ein zu dichtes Zusammenbacken des Filtrirmittels und die Bildung von Canälen in demselben verhindern, und ferner eine so hohe Temperatur gestatten, dass Talg und andere fettige oder ölige Stoffe mit Leichtigkeit in demselben filtrirt werden können.

Der Filtrirbehälter ist conisch geformt und hat Doppelwände, zwischen welchen Dampf circulirt. Von dem Deckel nach dem Boden geht ein centrales Rohr, durch welches ebenfalls Dampf strömt und von welchem Flügel oder Flantschen abstehen. Ringförmige Flantschen

oder Flügel erstrecken sich in gleicher Weise von der Wand in das Innere des Behälters hinein. Durch diese Vereinigung eines äusseren Dampfmantels mit einer centralen Dampfkammer wird in dem Behälter eine gleichmässige Temperatur hergestellt, um so mehr als die in das Innere ragenden Flantschen die Wärme des Dampfmantels und der Dampfkammer in das Innere des Filtrirbehälters fortpflanzen. Diese Flantschen sind auch noch insofern von Nutzen, als sie dem zu filtrirenden Stoffe den Durchgang durch das Filtrirmedium nicht versperren und zugleich die Bildung von durchgehenden Canälen verhindern. An dem Deckel des Behälters befindet sich ein Rohr zum Einfüllen des zu filtrirenden Stoffes, während am Boden ein Entleerungsrohr angebracht ist.

C. Scheibler in Berlin. Verfahren der Auslaugung von Zucker und Apparat zur Auslaugung von Stoffen überhaupt. (D.P. No. 3573, v. 2. Mai 1878. Der Apparat dient zur Ermittelung des Zuckergehalts zuckerführender Pflanzen. Die getrockneten Rübenschnitzel werden mit der geringsten Menge Alkohol ausgelaugt. Der Extractionsapparat besteht aus zwei im oberen Theile luftdicht in einander geschliffenen Glasröhren. Die innere ist unten zu einer schräg abgeschliffenen Spitze verjüngt und daselbst lose mit einem filtrirenden Stoffe verschlossen. Sie dient zur Aufnahme der auszulaugenden Substanz. Oben, etwas unterhalb der Stelle, wo sie in die umgebende Röhre eingeschliffen ist, befinden sich einige Oeffnungen. Sie wird leer und mit der Substanz gewogen. Dann wird sie mit der äusseren Röhre, die unten ebenfalls verjüngt ist, mittelst eines Kautschukstopfens auf ein etwas Alkohol von 94^{0} Tr. enthaltendes Kölbchen gesetzt. Die äussere Röhre wird oben mittelst Kautschuk mit einem Kühler verbunden. Dann wird der Alkohol zum Sieden gebracht. Dessen Dämpfe umspülen und erhitzen die Substanz in der ganzen Länge der Schicht und laugen sie aus. Nach der Erschöpfung und Trocknung der Substanz durch Luft-Durchsaugen wird die innere Röhre wieder gewogen. Der Gewichtsverlust entspricht aber nicht genau dem durch Polarisation bestimmten Zuckergehalt in der alkoholischen Lösung, woraus der Erfinder schliesst, dass in den Rüben noch gebundenes, zuckerfreies Wasser enthalten ist. Ferner hat der Erfinder mit Hülfe dieses Apparates gefunden, dass die Rüben nicht, wie bisher allgemein angenommen wurde, 94 bis 95 pCt. Saft enthalten, sondern nur 90 pCt. Dass der einfache und handliche Apparat zu vielen anderen Zwecken zu gebrauchen ist, liegt auf der Hand.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Januar 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 27. Januar 1879.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende theilt mit, dass er soeben die schmerzliche Nachricht von dem Tode des Hrn. Dr. Heinrich Geissler in Bonn erhalten habe. An diesen Namen knüpfe sich eine Reihe von Leistungen, welche dem Verstorbenen für alle Zeiten ein ehrenvolles Andenken in der Erinnerung der Chemiker und Physiker sichern werde. Die Quecksilber-Luftpumpe, das Vaporimeter, die Geissler'schen Röhren, welche zum Theil aus dem fruchtbringenden Ideenaustausch zwischen Plücker und Geissler hervorgegangen, seien Apparate, deren umfassende Verwendung, wie Jedermann wisse, die Wissenschaft in dankenswerthester Weise gefördert hätte. Keiner aber, ausser demjenigen, welcher mit Geissler persönlich verkehrt hätte, könne auch nur annähernd die Verdienste beurtheilen, welche sich der treffliche, anspruchslose Mann durch die Ausbildung und Ausführung von Instrumenten erworben habe, für welche ihm von Chemikern und Physikern oft nur ganz allgemeine Andeutungen gegeben worden seien. Nicht selten sei der Fall vorgekommen, dass diejenigen, welche Geissler für die Verwirklichung eines von ihnen erdachten Instrumentes gewonnen hatten, ihren eigenen Gedanken kaum wieder erkannten, als sie sich im Besitze des aus seiner Meisterhand hervorgegangenen Apparates sahen; so viel hatte der Künstler vom Eigenen hinzugethan. Bei solchen Gelegenheiten habe sich die edle Uneigennützigkeit des Mannes im schönsten Lichte gezeigt; denn nicht zufrieden, die Arbeit Anderer mit der Kunst seiner Hand und der Kraft seines Geistes auszustatten, habe er solchen Aufgaben nicht selten Opfer an Zeit und Geld gebracht, die denen, welche später die fertigen Apparate wissenschaftlich ausbeuteten, des Oefteren vollkommen unbekannt geblieben seien.

Geissler habe die Kunst, das Glas vor der Lampe zu formen, zu einer Vollendung ausgebildet, welche keiner seiner Vorgänger erreicht habe, und in welcher er, obwohl er treffliche Schüler erzogen hat, sobald nicht übertroffen werden dürfte. Aber wenn auch seine Kunstfertigkeit in der Behandlung des Glases eine geradezu staunenerregende gewesen sei, so würde er doch mit ihr allein nicht die Fülle seiner wissenschaftlichen Apparate haben schaffen können, wenn ihm nicht ein hervorragendes constructives Talent, aber auch gründliche physikalische Kenntnisse zur Seite gestanden hätten. Geissler sei in des Wortes eigentlichster Bedeutung ein *selfmade man* gewesen. Durch den Druck der Umstände von seiner Kindheit auf Erwerb hingewiesen, sei er schon in früher Jugend als einfacher Glasbläser aus seinem Geburtsorte, dem Sachsen-Meiningenschen Dörfchen Igelshieb, ausgezogen, um viele Jahre hindurch ein bewegtes Wanderleben zu führen, bald hier, bald dort, mit Vorliebe an deutschen Universitäten, einen zeitweiligen Aufenthalt nehmend, bis er endlich in Bonn dauernd seinen Wohnsitz aufgeschlagen habe. Ein solches Leben habe begreiflich für systematische Studien nur selten und vorübergehend Gelegenheit geboten, und es sei daher zumal in den späteren Lebensjahren gewesen, dass sich Geissler durch seine seltene Begabung, durch seinen eisernen Fleiss und durch den Umgang mit Gelehrten, welche gern mit ihm verkehrten, weil sie stets von ihm lernten, die umfassenden naturwissenschaftlichen Kenntnisse erworben habe, welche ihm gestatteten, sich durch die Construction seiner Präcisions-Apparate, zumal seiner Normalthermometer und Areometer, in so hervorragender Weise an dem Weiterbau der Wissenschaft und der Technik zu betheiligen.

Die Ergebnisse eines unter so ungünstigen Bedingungen, auf so unsicherer Grundlage beginnenden, so oft und dauernd unterbrochenen Bildungsganges hätten allgemeine Bewunderung eingeflösst, und als daher die Bonner philosophische Facultät, gelegentlich des Jubiläums der Universität, den wackern Mann zum Doctor philosophiae honoris causa ernannt habe, sei diese Ernennung allseitig als eine wohlverdiente, für Geber wie Nehmer gleich ehrenvolle Auszeichnung begrüsst worden.

Dr. Heinrich Geissler sei am 24. Januar, im 65. Lebensjahre stehend, ohne die geringste Einbusse an Frische des Geistes und Körpers erlitten zu haben, ganz plötzlich seiner erfolgreichen Thätigkeit entrückt worden.

Die Anwesenden ehren den Geschiedenen, indem sie sich von ihren Sitzen erheben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Wichelhaus fordert die Mitglieder auf, in den der Redaction übersandten Manuscripten, statt der häufig gebrauchten chemischen

Zeichen: HCl, H_3N etc. die vollen Namen der betreffenden Substanzen zu schreiben. Nach seiner Ansicht sei es unstatthaft, diese Zeichen unverändert abzudrucken. Diese seine Ansicht werde von dem gesammten Vorstande getheilt. Bisher habe die Redaction für das Ersetzen der obigen Zeichen durch die vollen Namen Sorge getragen; der rasche Abdruck der fraglichen Abhandlungen werde dadurch jedoch erschwert, und zuweilen sei in derartigen Fällen ein Zurücksenden von Abhandlungen oder von Correcturabzügen derselben an die Autoren behufs nochmaliger, genauer Revision nicht zu umgehen. Er glaube daher im Interesse aller Mitglieder zu handeln, wenn er sie bitte, diese Uebelstände durch Ausschreiben der Namen abzustellen.

Hr. Tiemann verliest hierauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. Carl Weber, Colmar;
Georg Staats, Berlin, N.W., Karlstr. 24;

<table>
<tr><td>Arthur Taylor, Dr. phil., Assist. im physikal. Laborat.,</td><td rowspan="6">University of Pennsylvania in Philadelphia;</td></tr>
<tr><td>Griffith Abbott, Dr. phil., Assist. im chem.-med. Laborat.,</td></tr>
<tr><td>John K. Marshall, Dr. med., Assist. im chem.-med. Laborat.,</td></tr>
<tr><td>William L. Rowland, Sc. B., Vorlesungs-Assistent,</td></tr>
<tr><td>H. G. Mc Carter, stud. chem.,</td></tr>
</table>

Waldron Shapleigh, New-York, Wallstr. 101;
H. J. H. Geldermann, Delft, Chem. Laborat. d. polytechn. Schule;
Max Rosenfeld, Realschulprofessor, Teschen (Oesterr. Schlesien;
M. Voeltzkow, stud. rer. nat., Berlin, Sebastianstr. 76, I;
Otto Siepermann, Elberfeld, Aue No. 31;
Albert Cassel, stud. chem., Heidelberg, Univ.-Laborat.;

<table>
<tr><td>Emil Schenk,</td><td rowspan="4">Chem. Univ.-Laborat. in Erlangen;</td></tr>
<tr><td>Frdr. Fikentscher,</td></tr>
<tr><td>Frdr. Valentiner,</td></tr>
<tr><td>Georg Haussner,</td></tr>
</table>

Bronislaw Pawlewski, cand. chem., Assist. am chem. Laborat. des land- und forstwirthschaftl. Institutes zu New-Alexandria;
Emil Besthorn, München, chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften, Arcisstr. 1;
Albert Hehner, Assistent am chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften, München, Arcisstr. 1.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

F. Rautenberg aus Hannover, R. Glasner aus Proppau, R. Bock aus Berlin, C. Lischne aus Siederstadt, Aug. Scheidel aus Berlin, H. Müller aus Schlebusch, Th. Stüsser aus Cöln, C. Baetcke aus Berlin, H. Cratz aus Biebrich, W. Woge aus Hannover, C. Yaumann aus Rochester, H. Dannenbaum aus Kroningen, A. Lade aus Wiesbaden, C. Fuse aus Burghausen, L. Spruck aus Giessen,	Univ.-Laborat. Freiburg i. Br. (durch A. Claus und H. Wichelhaus);

Dr. Ad. Lindenborn, Specialdirector im Verein chem. Fabriken in Mannheim (durch L. Gilmer und Eug. Sell);

Dr. W. F. Koppeschaar, Direct. der höh. Bürgerschule im Haag (durch A. Oudemans und H. Köhler);

Hans Carl Andreae, Arthur Rud. Hantzsch,	Labor. d. Polytechnic. in Dresden,	(durch R. Schmidt u. H. Hempel);
Richard Koch, Heidelberg, untere Strasse 11,		

Siegmund Byk, Otto Lüttkemeyer, Ludwig Saarbach, Albert Weltner, Paul Winkelmann,	Kolbes Laborat. in Leipzig (durch E. v. Meyer und H. Ost);

Peter J. Antweiler, Poppelsdorf b. Bonn, Reuterstr. 3 (durch L. Claisen und O. Wallach);

E. Demarcay, 150 Boulevard Haussmann, A. Etard, 49 Boulevard Voltaire,	Paris (durch A. Wurtz und A. Henninger);

Fredrik Bundy, Chemiker bei der Zuckerfabrik Arlöf b. Malmö, Dr. Carl Lindbom, Lector in Malmö,	(durch P. Claësson u. A. Blomstrand);

Aimé Schoellkopf, Adr.: Thann [Alsace] (durch A. Icely und Joh. Weimann);

Dr. H. Schröder, Director in Carlsruhe, Belfortstr. (durch A. Michaelis und K. Birnbaum);

Dr. M. E. Waldstein, 545 Broadway, New-York (durch E. Schering und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Annual Report of the Department of Mines, New South Wales, for the year 1877. Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales. 1877. Vol. XI. Remarks on the sedimentary formations of New South Wales. 4 edit. by W. B. Clarke. Sidney 1878.	Von der Royal Society of New South Wales.
Neues Handwörterbuch der Chemie. III. Band. Liefrg. 8. v. Fehling. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. 6. Aufl. II. Band. I. Abthlg. Liefrg. 9—11. II. - II. - - 5—6.	Von den Herausgebern.
Die organischen Farbstoffe der Steinkohlentheerindustrie, von Eugen Ostermayer. Lörrach 1879.	Vom Verfasser.
Die Kochsalzgewinnung in den russischen Steppenseen, von C. O. Cech. Sep.-Abdr.	Vom Verfasser.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. Januar 1879.

Anwesend die HHrn.: A. W. Hofmann, A. Bannow, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, C. A. Martius, A. Pinner, C. Sarnow, E. Schering, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

1) Das Bureau wird beauftragt, an die Wittwe des verstorbenen Professors Buff ein Beileidschreiben zu senden.

2) Hr. Wichelhaus wird zum Redacteur wiedergewählt. Der Redaction wird für das Jahr 1879 eine Summe von 1500 M. bewilligt.

3) Die aus den HHrn.: C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Publications-Commission wird wieder gewählt.

4) Für die Correspondenzen der HHrn.: R. Gerstl in London, A. Kopp in Paris, H. Schiff in Turin und G. Wagner in Petersburg werden dieselben Honorare wie im Vorjahre bewilligt.

5) Es wird beschlossen, Hrn. R. Biedermann aufzufordern, die Patentberichterstattung unter den bisherigen Bedingungen weiterzuführen.

6) Die Berichterstattung über die ausserhalb der Gesellschaft in Deutschland veröffentlichten chemischen Arbeiten wird wie bisher Hrn. A. Pinner übertragen.

7) Hr. E. Baumann wird unter gleichen Bedingungen mit der Berichterstattung über die zur Veröffentlichung gelangenden physiologisch-chemischen Arbeiten betraut.

8) Es wird beschlossen, die Referenten der Gesellschaft aufzufordern, in ihre Mittheilungen die Titel der einzelnen Abhandlungen, über welche sie berichten, sowie die Quellen derselben einzusetzen, und jeder Correspondenz ein gesondertes Verzeichniss der obigen Titel

beizufügen, welches für die auf dem Umschlage eines jeden Heftes der Berichte befindliche Inhaltsangabe bestimmt ist.

9) Für den Gehülfen des Schatzmeisters werden 450 M., für den Gehülfen des Secretariats 300 M. bewilligt.

10) Zur Erledigung eines von 32 ordentlichen Mitgliedern unterzeichneten, an den Vorstand gelangten Antrages, welcher auf Verlegung des Sitzungs-Locales der Gesellschaft an einen mehr central gelegenen Punkt der Stadt Berlin abzielt, wird eine aus den HHrn.: C. A. Martius, E. Schering, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission gewählt. Dieselbe wird mit der Prüfung der angeregten Frage betraut und beauftragt, Hrn. L. Schad zu ersuchen, an ihren Berathungen Theil zu nehmen.

11). Der Termin zur Ablieferung des Manuscriptes für das General-Register wird auf Ansuchen des Hrn. Dr. C. Bischoff um drei Monate verlängert.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

38. O. Emmerling: Ueber einige Phosphormetalle.

(Eingegangen am 2. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei allen Darstellungen von Phosphormetallen hat man bislang nie versucht, bei erhöhtem Druck zu arbeiten. Die genannten Verbindungen sind meist der Art, dass sie bei nicht allzu hoher Temperatur Phosphor abgeben und in phosphorärmere Körper übergehen; es ist daher in den meisten Fällen nicht möglich, nach den üblichen Darstellungsmethoden, z. B. durch Ueberleiten von Phosphordampf über das erhitzte Metall, eine phosphorreiche Verbindung zu erhalten, oder das Reactionsprodukt ist ein Gemenge von phosphorreichen und phosphorarmen Körpern. Daher trifft man auch so oft auf sehr abweichende Angaben über die Zusammensetzung einzelner Phosphormetalle.

Andere Resultate musste man erwarten, wenn man bei erhöhtem Druck arbeitete. Das betreffende Metall musste bei Anwesenheit überschüssigen Phosphors ein Maximum davon aufnehmen und eine constante Verbindung liefern. Von Herrn Prof. Hittorf dazu angeregt, welcher im Laufe seiner bekannten Arbeiten über den Phosphor selbst derartige Versuche angestellt hatte, habe ich in diesem Sinne das Verhalten einiger Metalle zum Phosphor studirt.

Die Versuche wurden so angestellt, dass Glasröhren von circa 20 cm Länge mit dem Metall, welches in den meisten Fällen zu Draht ausgezogen war, und einem Ueberschuss von Phosphor beschickt und nach dem vollständigen Evacuiren, wobei der Phosphor zum Schmelzen erhitzt war, zugeschmolzen wurden. Die Glasröhren wurden sodann in eiserne Rohre gebettet und die Zwischenräume mit Magnesia ausgefüllt. Das eiserne Rohr wurde nun mittelst dreier kräftiger Brenner allmählich, zuletzt bis zur Dunkelrothgluth erhitzt. Das Oeffnen der Glasröhren musste stets in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen werden, weil sonst regelmässig Entzündung des noch nicht vollständig in die rothe Modification übergeführten Phosphors eintrat.

Phosphor und Kupfer.

Kupfer, in Form sehr feinen Drahts mit Phosphor 8 Stunden erhitzt, lieferte eine spröde, zerreibliche Masse von mattem Silberglanz. Im Röhrchen erhitzt verlor die Verbindung einen Theil ihres Phosphors. In Salzsäure unlöslich, löste sie sich leicht in Salpetersäure. Die Analyse ergab 66.5 pCt. Cu. Die Verbindung scheint daher identisch zu sein mit dem Phosphorkupfer, welches Rose (Pogg. Ann. 24, 331) durch Glühen des secundären Kupferphosphats im Wasserstoffstrome erhalten hat. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung CuP, welche Formel 66.4 pCt. Cu verlangt. Das specifische Gewicht habe ich mit feinem Pulver der Substanz bestimmt und zu 5.14 gefunden.

Phosphor und Magnesium.

Wurde Magnesium in Form von dünnem Band mit Phosphor 6—8 Stunden erhitzt, so erhielt man eine bleigraue, ungeschmolzene Masse, welche durch ihre ausserordentliche Unbeständigkeit ausgezeichnet war. An der Luft oxydirte sie sich in wenig Augenblicken und zerfiel in ein weisses Pulver von Magnesiumphosphat; an feuchter Luft entwickelte sie beständig Phosphorwasserstoff. Derselbe wurde beim Eintragen der Verbindung in Wasser unter heftiger Reaction entbunden. Weil während des Wägens die Substanz sich fortwährend zersetzte, musste auf die Ausführung der Analyse verzichtet werden.

Phosphor und Aluminium.

Wöhler hat in Pogg. Ann. 11, 160 ein Phosphoraluminium beschrieben, welches er durch Glühen von Aluminium im Phosphordampf erhalten hat. Es ist mir nicht gelungen trotz wiederholter Versuche unter meinen Versuchsbedingungen eine derartige Verbindung darzustellen; das Aluminium blieb völlig unangegriffen.

Phosphor und Quecksilber verbanden sich nicht.

Phosphor und Silber.

Das Silber wurde als dünnes Blech angewandt. Die entstandene Verbindung, welche die Form des Silberblechs behalten hatte, war

eine schwarze, sehr spröde Masse, welche beim Erhitzen Phosphor abgab unter Zurücklassung reinen Silbers. Die Analyse führte zu der Formel AgP.

	Gefunden	Theorie.
Ag	77.5 pCt.	77.7 pCt.

Phosphor und Cadmium.

Der Versuch, eine constante Verbindung beider Elemente zu erhalten, ist erst nach öfterer Wiederholung gelungen. Das Cadmium schmolz und wurde dann nur an der Oberfläche angegriffen. Beim Erhitzen von feinem Cadmiumdraht mit Phosphor während wenigstens 12 Stunden entstand eine zusammengesinterte, graue, an einzelnen Stellen silberweisse Masse, welche sehr feine, zerbrechliche Nadeln einschloss. Ein Theil des Cadmiums war nicht angegriffen und wurde mechanisch getrennt. In den zahlreichen Poren der Verbindung sass rother Phosphor, welcher nur sehr schwierig zu beseitigen war. Sorgfältig ausgesuchte Stücke, möglichst vom rothen Phosphor befreit und gewogen, wurden in Salzsäure gelöst, was unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff geschah und unter Abscheidung des noch eingeschlossen gewesenen, rothen Phosphors, welcher zurückgewogen wurde. Das Cadmium wurde als CdS bestimmt. Der Verbindung kommt die Formel Cd_2P zu.

	Gefunden	Theorie
Cd	87.4 pCt.	87.8 pCt.

Phosphor und Zink.

Von Verbindungen dieser beiden Elemente erhielt Vigier[1]) den Körper Zn_3P_2, Renault[2]) ZnP, Zn_2P_4, ZnP_4, Hvoslef[3]) ZnP_2, Schrötter[4]) Zn_3P_2.

Von diesen Verbindungen habe ich nur die von der Zusammensetzung Zn_3P_2 erhalten. Sie bildet eine geschmolzene, krystallinische Masse, welche erst in hoher Temperatur Phosphor abgiebt ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Theorie
Zn	75.25 pCt.	75.88 pCt.

Phosphor und Eisen.

Eine Verbindung dieser Körper konnte ich nicht erhalten. Die Oberfläche des Eisendrahts hatte Spuren von Phosphor aufgenommen, im Uebrigen war das Metall unverändert.

[1]) J.-B. 1861, 116.

[2]) Ebendaselbst 1866, 220.

[3]) Ebendaselbst 1856, 284.

[4]) Ebendaselbst 1849, 249.

Phosphor und Zinn.

Bei einem Versuche, bei welchem Zinnstangen mit Phosphor im luftleeren Rohre circa 10 Stunden zur Dunkelrothgluth erhitzt wurden, war fast aller Phosphor von dem Metalle aufgenommen worden. Die erhaltene, zinnweisse Verbindung besass die Zusammensetzung SnP.

	Gefunden	Theorie
Sn	79.01 pCt.	79.19 pCt.

Derselbe Körper ist schon von Schrötter[1]) dargestellt worden. Bei einem zweiten Versuche wurde bedeutend mehr Phosphor angewandt und das Rohr 12 Stunden lang erhitzt. Dasselbe war etwas aufgeblasen und enthielt eine schwarze, sehr glänzende Verbindung, welche sich nach einer Richtung in sehr feine Lamellen, ähnlich dem Marienglas, spalten liess. Die Verbindung wurde von Salzsäure nicht angegriffen, dagegen leicht von Königswasser unter kleinen Explosionen des entstandenen Phosphorwasserstoffs.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel SnP_2.

	Gefunden.	Theorie
Sn	64.97 pCt.	64.83 pCt.

Das specifische Gewicht wurde zu 4.91 bei 12° gefunden.

Münster, Chem. Laboratorium der Akademie.

---

39. H. Salkowski: Ueber das Verhalten des Metanitroanisols gegen Ammoniak.

(Eingegangen am 2. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Alsbald nach der Entdeckung des Metanitrophenols durch Fittig und Bantlin[2]) stellte ich mir die Aufgabe, meine früheren Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Ortho- und Paranitroanisol[3]) dadurch zu vervollständigen, dass ich den Methyläther des neuen Nitrophenols der gleichen Einwirkung unterwarf. Nachdem durch die Publication des Hrn. Bantlin in diesen Berichten XI, 2099 die Ursache fortgefallen, welche mich bisher veranlasste, meine Resultate zurückzuhalten, erlaube ich mir dieselben, welche allerdings lediglich negativ sind, der Gesellschaft nunmehr mitzutheilen.

Dass es nicht gelingen würde, im Metanitroanisol die Gruppe OCH_3 direct durch den Ammoniakrest zu ersetzen, war nach einigen bereits vorliegenden Beobachtungen zu erwarten. P. Wagner[4]) konnte wohl Paranitroanilin, nicht aber Metanitroanilin durch Einwirkung der Alkalien in das entsprechende Nitrophenol überführen. Dieselbe Reac-

[1]) Wien. Acad. Ber. 1849, 301.
[2]) Diese Berichte VII, 179.
[3]) Ann. Chem. 174, 277.
[4]) Diese Berichte VII, 77.

tion versagte Biedermann und Ledoux [1]) beim Nitromesidin, welches ebenfalls als Derivat des Mesitylens die Gruppen NO_2 und NH_2 in der Metastellung enthält. Diese ihrer Zeit ohne hinreichende Erklärung gebliebenen Thatsachen fanden eine solche in dem bekannten, von Körner [2]) aufgestellten Satze, welcher besagt, dass der lockernde Einfluss der Nitrogruppe auf die Halogene und verwandte Atomcomplexe nur dann vorhanden ist, wenn sich die Nitrogruppe den anderen Substituenten gegenüber in der Ortho- oder Parastellung befindet.

Dementsprechend wird nun auch das Metanitroanisol durch Ammoniak nicht in Metanitroanilin übergeführt. Wässeriges Ammoniak (spec. Gew. 0.93) wirkt bei 160°, wenn man von der Bildung kleiner Spuren von Metanitrophenol absieht, nicht merklich auf Metanitroanisol ein, bei 200° verwandelt es dasselbe im Laufe einiger Stunden in eine braune, humusartige Substanz. Alkoholisches Ammoniak (im Liter circa 38 g NH_3 enthaltend) wirkt ebenfalls erst bei längerem Erhitzen auf 200° ein; hierbei entsteht jedoch nicht Nitranilin sondern kleine Mengen von Metanitrophenol.

Das Metanitroanisol, welches zu meinen Versuchen diente, war durch Zersetzung von Metanitrophenolblei (einer unlöslichen, gelben Verbindung) mit Jodmethyl gewonnen, da sich das Silbersalz durch seine grosse Zersetzlichkeit hierzu untauglich erwies. Die Reaction verlief langsam und war erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 150° vollendet. Weit bequemer ist die von Bantlin empfohlene Darstellung aus dem Kaliumsalz, welches letztere ich in grossen, mehrere Zoll langen Prismen des rhombischen Systems erhielt. Mein Metanitranisol schmolz bei 37° und siedete bei etwa 258° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Münster, Chem. Laboratorium der Akademie.

---

40. E. Schering: Ueber das Verhalten bleihaltiger, concentrirter Jodkaliumlösungen gegen Schwefelwasserstoff und über bleihaltige Jodkaliumkrystalle.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, ist das zur fabrikmässigen Darstellung von Jodkalium verwendete Jod des Handels zuweilen bleihaltig. Eine solche Verunreinigung ist in hohem Grade störend, weil nämlich Jodblei von concentrirten Jodkaliumlösungen aufgenommen, das schliesslich erhal-

---

[1]) Diese Berichte VIII, 57. Ich möchte bei dieser Gelegenheit bemerken, dass die mehrfach ausgesprochene Ansicht (Remmers, diese Berichte VII, 849; Bantlin, daselbst, 1260), als ob Andreoni und Biedermann die Substitution der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zuerst beobachtet hätten, irrthümlich ist. Ich habe diese Reaction bereits im Jahre 1871 an der Dinitroamidobenzoësäure (Chrysanissäure) beschrieben (diese Berichte IV, 653).

[2]) Jahresbericht f. 1875, 865.

tene Jodkalium mithin bleihaltig wird. In concentrirten Jodkaliumlösungen, welche einen Bleigehalt besitzen, bringt Schwefelwasserstoff zu Anfang zwar einen Niederschlag von Schwefelblei hervor, indess lässt sich auf diese Weise auch bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht alles Blei entfernen; denn das klare Filtrat liefert beim Eindampfen citronengelbe, bleihaltige Krystalle.

Zur vollständigen Entfernung des Bleis aus dem Jodkalium ist es nöthig, die Lösung desselben stark zu verdünnen, und sie dann durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Die Form der erhaltenen Krystalle zeigt einige Abweichungen von der der bleifreien Jodkaliumkrystalle. Während sowohl die porzellanartig weissen, wie die durchsichtigen Jodkaliumkrystalle gewöhnlich un-

Fig. 1.

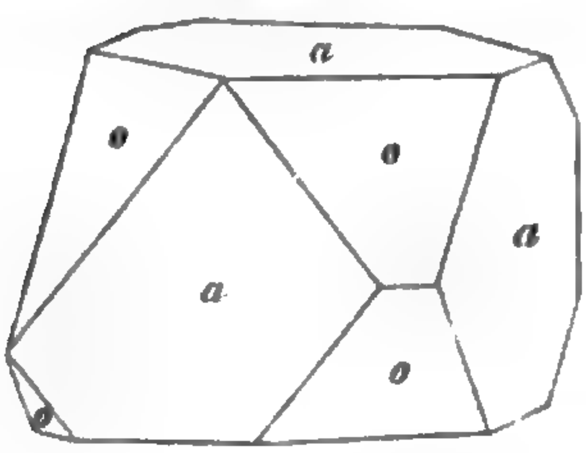


Fig. 2.

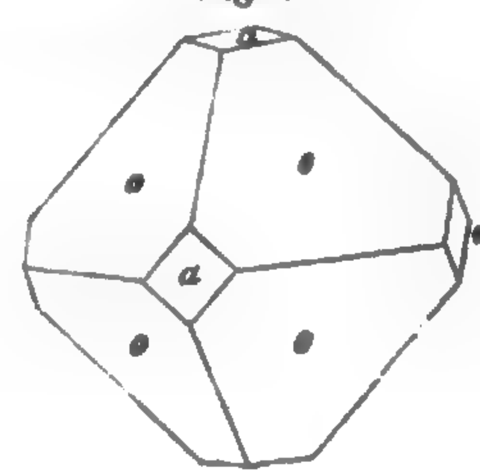


Fig. 3.

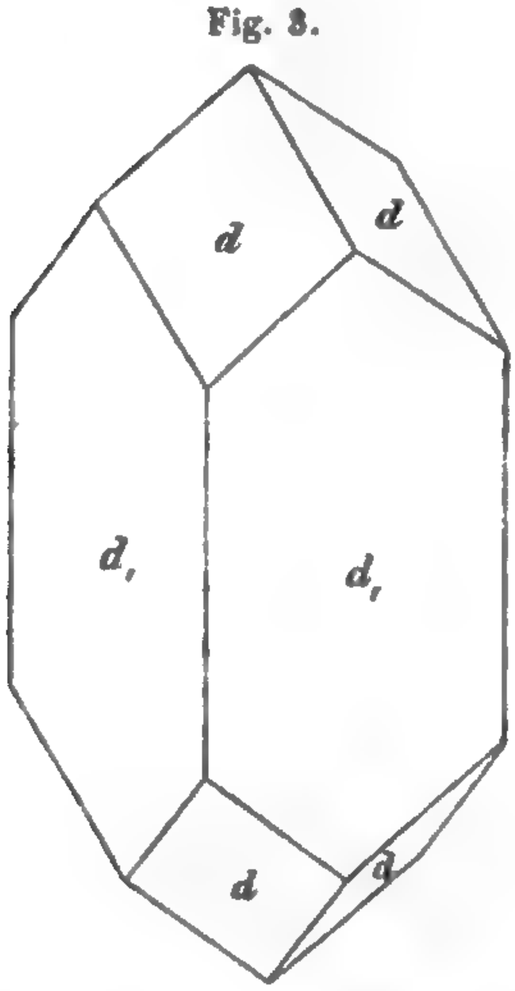
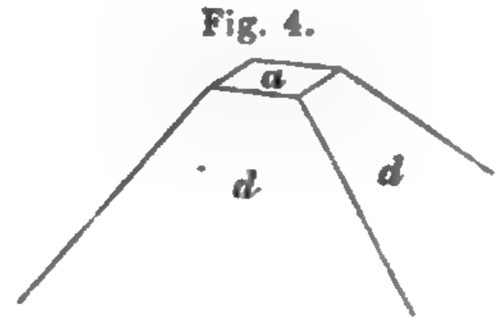


Fig. 4.



symmetrische und dadurch prismatisch erscheinende Würfel darstellen, zeigten die bleihaltigen Krystalle, nach Herrn **Rammelsberg**, welcher die Güte hatte, dieselben zu bestimmen, hauptsächlich folgende, durch die vorstehenden Figuren wiedergegebenen Formen:

1) Würfel herrschend, das Octaëder untergeordnet, aber stets unsymmetrisch, mit theils grossen, theils kleinen Flächen auftretend wie in Fig. 1. Unter den bestimmten Krystallen fanden sich sieben Exemplare dieser Art, ferner

2) ein einzelner, ziemlich symmetrischer Krystall, bei dem das Octaëder *o* herrschend, der Würfel *a* untergeordnet ist (Fig. 2);

3) ein nach einer Axe verlängertes Granatoëder (scheinbar quadratisches Prisma) d_1 mit vierflächiger Zuspitzung (Fig. 3); selten findet sich an einer Ecke eine Würfelfläche (Fig. 4).

---

41. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation von Chinin vermittelst Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 21. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach derselben Methode wie das Anilin und Toluidin[1]) haben wir auch das Chinin oxydirt, nur haben wir zur Beschleunigung der Reaction statt des Wasserbades ein Chlorcalciumbad angewandt, welches gestattet, die Flüssigkeit in dem Oxydationskolben zum Kochen zu bringen.

Wir verwandten das Chinin als schwefelsaures Salz; zu den quantitativen Versuchen wurde es vorher bei 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Verbraucht wurden 8.5 bis 9.5 g Kaliumpermanganat und 16 g getrocknetes schwefelsaures Chinin. Bei Portionen von 20 g währte die Oxydation beiläufig 12 Stunden.

Die Menge der Oxalsäure, welche erhalten wurde, schwankte zwischen 22 und 26 pCt. derjenigen Menge, welche hätte erhalten werden können, wenn aller Kohlenstoff zu Oxalsäure oxydirt worden wäre.

Die Ausbeute an Ammoniak betrug in drei verschiedenen Operationen 41.2, 41.5, 43.4 pCt. der Menge Ammoniak, welche sich hätte bilden können, wenn aller Stickstoff aus dem Chinin in Ammoniak verwandelt worden wäre. Das Ammoniak wurde in bekannter Weise isolirt und durch Glühen des Platindoppelsalzes bestimmt. Durch den gefundenen Platingehalt wurde zu gleicher Zeit die Abwesenheit anderer Amine dargethan.

Wiewohl die erhaltenen Zahlen die Vermuthung nahe legen, dass bei der Oxydation des Chinins die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak auftritt, ist es uns doch nicht gelungen, der bei dieser Annahme geforderten Zahl von 50 pCt. näher zu kommen. Dieses scheint daher zu rühren, dass ein geringer Theil des Chinins der Zersetzung entgeht. Wir konnten wenigstens aus den abfiltrirten Manganoxyden

---

[1]) Diese Berichte X, 1936; XI, 1202.

kleine Mengen eines Körpers gewinnen, der allem Anscheine nach Chinin ist.

Es musste uns nach diesen Resultaten vor Allem daran liegen, zu erforschen, in welcher Form die andere Hälfte des Stickstoffs bei dieser Oxydation des Chinins auftritt.

Nach einigen Versuchen gelang es uns, eine stickstoffhaltige Säure nachzuweisen, welche in folgender Weise isolirt wurde. Die Oxydationsflüssigkeit wurde nach dem Abfiltriren des Manganniederschlages mit Schwefelsäure neutralisirt und durch Einengen der grösste Theil des schwefelsauren Kaliums nebst etwas oxalsaurem Kalium entfernt. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Chlorbarium versetzt, der voluminöse Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt, und die Flüssigkeit nach Entfernung des Bariumsulfats eingedampft. Die erhaltene, feste Masse enthält die Säure, noch stark mit anorganischen Salzen und Oxalsäure verunreinigt. Zieht man dann mit Aether-Alkohol aus, so geht die neue Säure in Lösung. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird die Säure durch Kochen mit Bariumcarbonat und Wasser in das schwerlösliche Barytsalz verwandelt, welches gut ausgewaschen wird und nach Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration beim Eindampfen auf ein kleines Volum die neue Säure in gut ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen liefert. Meist ist sie noch durch etwas Oxalsäure verunreinigt, die leicht durch Umkrystallisiren entfernt werden kann.

Die Säure stellt durchsichtige Krystalle dar, welche bei auffallendem Licht schwach grünlich gefärbt sind, bei 100° durch Krystallwasserverlust zu verwittern anfangen, im Capillarröhrchen erhitzt, über 190° allmählig schwarz werden und ungefähr bei 244° (uncorr.) schmelzen. Dabei entwickelt sich Kohlensäure und wie es scheint auch Wasser. Man erhält ein krystallinisches, stickstoffhaltiges Sublimat, das saure Reaktion zeigt. Ehe sie schmilzt, ist die Säure offenbar schon zersetzt, weshalb wohl der Schmelzpunkt etwas wechselnd gefunden wurde.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Spiritus, fast nicht in Aether und Benzol. Mit Eisenoxydulsalzen giebt sie eine schwachrothe Färbung.

Wir haben die Säure und einige ihrer Salze untersucht. Nach unseren Analysen, welche wir an einem anderen Orte zu veröffentlichen beabsichtigen, ist sie dreibasisch und nach der Formel $C_8H_5NO_6$ zusammengesetzt. Lufttrocken enthält sie 1.5 Moleküle Krystallwasser, das wie erwähnt langsam bei 100°, rascher bei 120° entweicht.

Das neutrale Barytsalz, $C_8H_2ba_3NO_6$, erhält man sowohl durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung mit essigsaurem Baryt, als auch durch direkte Fällung der Säurelösung mit demselben

Reagenz. Es ist fast unlöslich in Wasser und wird amorph erhalten, wenn man es in der Kälte durch essigsauren Baryt aus der wässerigen Säurelösung fällt. Erhitzt man den Niederschlag sammt der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so verwandelt sich derselbe in kleine Nadeln.

Das neutrale Calciumsalz, $C_8 H_2 ca_3 NO_6$, wurde durch Fällen der Säurelösung mit essigsaurem Kalk oder auch durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser dargestellt. Es ist schwer löslich in Wasser und stellt kleine, concentrisch gruppirte Nadeln dar.

Das neutrale Silbersalz, $C_8 H_2 Ag_3 NO_6$, wird aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat anscheinend amorph gefällt.

Ein saures Silbersalz, $C_8 H_3 Ag_2 NO_6$, wird durch Fällen der Säurelösung mit Silbernitrat als amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag erhalten.

Das neutrale Kaliumsalz, $C_8 H_2 K_3 NO_6$, wurde bereitet, indem man die wässerige Säurelösung mit Kalilauge neutralisirte und eindampfte, dann in wenig Wasser löste und vorsichtig Spiritus hinzufügte. Man erhält in dieser Weise das Salz als weisse, stark glänzende Blättchen.

Durch Fällung der Säurelösung mit essigsaurem Kupfer erhält man einen hellblauen, schwerlöslichen, amorphen Niederschlag, essigsaures und basisch essigsaures Blei geben weisse Niederschläge.

Die Ausbeute an Säure beträgt ungefähr 15 pCt. des bei der Oxydation angewandten krystallisirten schwefelsauren Chinins; indessen sammeln sich kleine Mengen in den Laugen an, welche man bei der Darstellung des Barytsalzes erhält.

Diese Mutterlaugen enthalten wahrscheinlich noch andere, stickstoffhaltige Oxydationsprodukte des Chinins, mit deren Reindarstellung wir noch beschäftigt sind.

Wir machen darauf aufmerksam, dass Ramsay und Dobbie (d. Ber. XI, 324) eine bei der Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure beschrieben haben, welche mit der unsrigen in vielen Hinsichten Aehnlichkeit zeigt.

Chinidin (Conchinin nach Hesse) und auch Cinchonin liefern allem Anscheine nach bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Säure wie Chinin; man erhält für die drei Säuren dieselben analytischen Zahlen, und ist ihr Verhalten gegen Salzlösungen gleich.

Wahrscheinlich wird unsere Säure, welche wie erwähnt dreibasisch ist, als Tricarbopyridensäure, $C_5 H_2 N (COOH)_3$, anzusprechen sein. Für diese Auffassung spricht auch die Beobachtung, dass man bei der trocknen Destillation des Kalksalzes mit überschüssigem Kalk

ein Oel erhält, dessen Geruch an den der Dippel'schen Basen erinnert.

Mit der weiteren Untersuchung der Säuren und ihrer Umwandlungsprodukte sind wir noch beschäftigt.

Rotterdam, Amsterdam, im Januar 1879.

---

42. E. Wroblevsky: Zur Frage über die Structurformeln der aromatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 20. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zahlreichen Isomeren der Benzolderivate werden auf eine andere Art als die Derivate des Methans oder überhaupt organische Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette bezeichnet. Die jetzt angewandte Art der Beichnung ist in vieler Hinsicht unbequem. Um die verschiedenen Combinationen auszudrücken, muss man entweder die graphische Darstellung anwenden, oder man hat ausser den Formeln noch die Zahlen zu schreiben, welche die relative Stellung der eintretenden Gruppen bezeichnen, dazu noch die Buchstaben p. m. o. So z. B. wendet man, um die Structur des Derivates C_6H_3ClBrJ auszudrücken, die Figur



an, oder man schreibt die Formel C_6H_3ClBrJ (1:2:4) oder $C_6H_3\overset{1}{Cl}\overset{2}{Br}\overset{4}{J}$. Am anschaulichsten drückt noch die Figur die Structur eines solchen Isomeren aus, aber sie nimmt zu viel Platz ein.

Es scheint mir, dass es möglich ist, die Darstellung der Isomeren bedeutend zu vereinfachen, wenn man die Bezeichnung durch Buchstaben und Zahlen aufgiebt und als Basis ein etwas anderes Princip annimmt, bei welchem die Formeln nichts von ihrer Anschaulichkeit verlieren.

Das Princip, welches ich vorzuschlagen mir erlaube, wird am deutlichsten aus den Formeln zu ersehen sein, durch welche ich z. B. die Chlorderivate des Benzols ausdrücke:

empirisch	symmetrisch	unsymmetrisch	benachbart [1])
$C_6H_4Cl_2$	$C_6H_2ClH_2Cl$	C_6H_3ClHCl	$C_6H_3Cl_2H$
$C_6H_3Cl_3$	$C_6HClHClHCl$	$C_6H_2ClHCl_2$	$C_6H_2Cl_3H$
$C_6H_2Cl_4$	$C_6HCl_2HCl_2$	$C_6HClHCl_3$	C_6HCl_4H.

[1]) In den Formeln, welche die benachbarten Derivate bezeichnen sollen, ist ein Wasserstoffatom besonders geschrieben zum Unterschiede von den empirischen Formeln.

Bei Anwendung dieses Princips werden am allereinfachsten die benachbarten Derivate ausgedrückt. Für die symmetrischen und unsymmetrischen Derivate kann man auch andere Formeln schreiben, in welchen Kürzungen angebracht sind:

symmetrisch	unsymmetrisch
$C_6(H_2Cl)_2$	$C_6H_2(HCl)_2$
$C_6(HCl)_3$	$C_6H(HCl)_2Cl$
$C_6(HCl_2)_2$	$C_6(HCl)_2Cl_2$.

Manche dieser Formeln sind weniger anschaulich, als die zuerst angeführten. Ich will noch Isomere mit verschiedenen Gruppen anführen, z. B.:





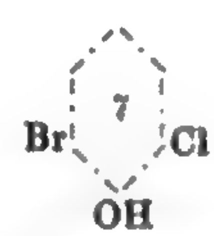




1) $C_6H_2ClBrHJ$ 2) $C_6H_2BrClHJ$ 3) $C_6H_2JClHBr$ 4) $C_6H_2BrJHCl$ oder



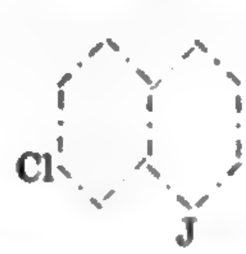




5) $C_6H_2ClBrJH$ 6) $C_6H_2BrClJH$ 7) $C_6H_2Br(OH)ClH$ u. s. w.

Die erste Formel zeigt deutlich, dass das Cl mit J symmetrisch gelagert ist, mit Br benachbart, das Brom mit J unsymmetrisch u. s. f. Diese Formeln können nach Belieben geschrieben werden, indem man mit irgend einem Element anfängt, nur muss die Aufeinanderfolge nicht ausser Acht gelassen werden.

Dasselbe Princip kann auch für das Naphtalin angewandt werden, dessen Derivate ohne Darstellung unverständlich bleiben. Z. B. das Derivat:



oder $C_6HClH_2(C_4JH_3)$
oder $C_6H_2ClH(C_4H_3J)$

oder auch umgekehrt, wenn man nur immer bei dem Kohlenstoffatom anfängt, an welchem kein Wasserstoff angelagert ist. Die nach dieser Art geschriebenen Formeln geben vollkommen richtig und anschaulich die Structur aller möglichen Isomeren wieder, auch sind sie kürzer und unterscheiden sich nicht so sehr von den Formeln der organischen Verbindungen anderer Reihen.

Ich erlaube mir noch zu bemerken, dass es in Anbetracht der Verallgemeinerung der Nomenklatur und zum Erleichtern eines schnellen Auffassens der Structur der Isomeren nützlich wäre, sich ganz von

den Benennungen Para-, Meta-, Ortho-, loszusagen und die von F. Beilstein und Kurbatoff (Berichte X, 270) vorgeschlagenen Benennungen symmetrische, unsymmetrische und benachbarte Substitutionsprodukte beizubehalten. Diesen Benennungen entsprechen die von mir vorgeschlagenen Formeln durch die Vertheilung der substituirenden Gruppen. Bei Vorlesungen ist es ebenfalls bequem, eine solche Klassification durchzuführen und die ihrer Structur nach gleichen Substitutionsprodukte gleichzeitig zu erklären, denn dann würden die allgemeinen Beziehungen nicht verdeckt, was immer der Fall ist, wenn die drei Isomeren nach einander beschrieben werden.

St. Petersburg, 29. December 1878.

43. Rud. Fittig und H. Liepmann: Ueber die Constitution der Isodiphensäure und des Fluoranthens.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 20. Jauuar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ausführlichen Mittheilung über das Fluoranthen [1]) hat der Eine von uns eine neue Säure, die Isodiphensäure,

$$C_{14}H_{10}O_4 = C_{12}H_8 \begin{cases} CO - OH \\ CO - OH, \end{cases}$$

beschrieben, welche beim Eintragen der Diphenylenketoncarbonsäure [2]) in schmelzendes Kalihydrat nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ \vert \quad\; CO \\ C_6H_3 \diagup CO - OH \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} C_6H_4 - CO - OK \\ \vert \\ C_6H_4 - CO - OK \end{matrix} + H_2O$$

entsteht. Diese Säure zeigt in mehrfacher Beziehung grosse Aehnlichkeit mit der Diphensäure und liefert auch beim Erhitzen mit Kalk genau dieselben Zersetzungsprodukte wie diese, nämlich Diphenylenketon neben etwas Diphenyl und Kohlensäure. Daraus folgt, dass die eine der beiden Carboxylgruppen in der Orthostellung zu der Verknüpfungsstelle der beiden Benzole steht. Ueber die Stellung des zweiten Carboxyls aber gaben die früheren Versuche keinen Aufschluss, ja sie sprachen nicht einmal dagegen, dass beide Carboxylgruppen in einen Benzolrest eingefügt seien. Unsere neueren Versuche haben nun auch diese Frage endgültig entschieden.

Wird 1 Th. Isodiphensäure mit 10 Th. saurem, chromsauren Kalium, 20 Th. conc. Schwefelsäure und dem dreifachen Volumen Wasser erwärmt, so findet, bevor noch die Flüssigkeit in's Sieden

[1]) Liebig's Ann. 193, 142.

[2]) Diese Berichte X, 2141.

kommt, eine ziemlich starke Entwicklung von Kohlensäure statt, die aber bei fortgesetztem Erwärmen schwächer und schwächer wird und nach einigen Stunden ganz aufhört. Die Einwirkung ist dann beendigt, denn bei länger fortgesetztem Kochen ändert sich die Farbe des noch viel Chromsäure enthaltenden Gemisches nicht mehr. Lässt man nun erkalten und filtrirt ab, so bleibt auf dem Filtrum eine rein weisse, in Wasser sehr schwer lösliche Säure zurück, welche, wie die Analyse und alle Eigenschaften der freien Säure sowohl, wie ihres leicht löslichen Bariumsalzes zeigten, chemisch reine Isophtalsäure ist.

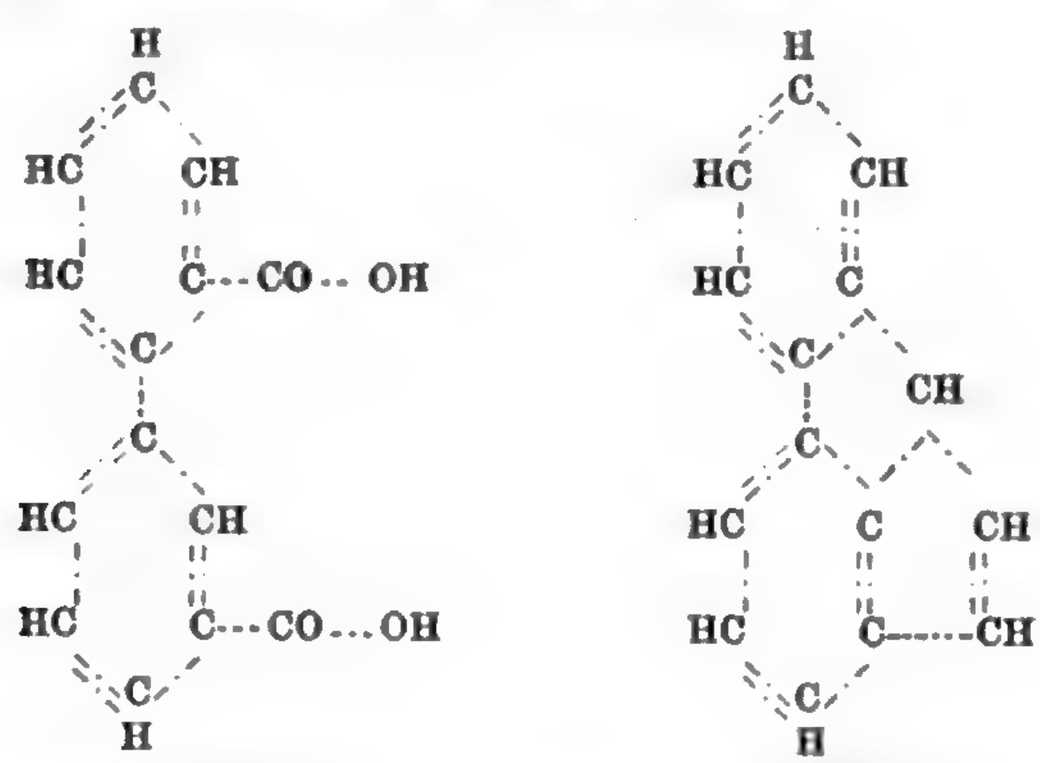
Bei einem quantitativen Versuch erhielten wir aus 1 g Isodiphensäure 0.63 g reine, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknete Isophtalsäure. Nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_4 + 14O = C_8H_6O_4 + 6CO_2 + 2H_2O$$

hätten 0.68 g entstehen müssen. Die Umwandlung der Isodiphensäure in Isophtalsäure ist also eine quantitativ vollständige.

Dadurch ist die Constitution der Isodiphensäure und ihre Beziehung zur Diphensäure scharf festgestellt und die Vermuthung, welche der Eine von uns nur auf Grund der Eigenschaften der Säure aussprach, dass in ihr die beiden Carboxyle wie in der Diphensäure auf beide Benzolreste vertheilt seien, und dass das eine zu der Verknüpfungsstelle in der Ortho-, das andere aber in der Matastellung stehe, auf's vollkommenste bestätigt.

Aus der Constitution der Isodiphensäure ergiebt sich aber auch mit Schärfe die Constitution des Fluoranthens:



Isodiphensäure Fluoranthen.

Unsere weiteren Beobachtungen über diesen interessanten Kohlenwasserstoff und dessen Derivate werden wir demnächst in einer zweiten ausführlichen Abhandlung publiciren.

Strassburg, den 18. Januar 1879.

44. L. Pfaundler: Ueber Dampfdichtebestimmungen bei hohen Temperaturen an Substanzen, welche Quecksilber angreifen.

(Eingegangen am 20. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die interessanten Mittheilungen von A. W. Hofmann, Victor Meyer und zuletzt von V. Meyer und C. Meyer in dieser Zeitschrift XI, 1684, 1867 und 2253, über Dampfdichtebestimmungen, welche auf Verdrängung von Luft beruhen, veranlassen mich, eine Methode in Erinnerung zu bringen, welche mit jener von V. Meyer zwar durchaus nicht identisch, aber sehr nahe verwandt ist. Ich habe diese Methode am 20. Juli 1870 im Innsbrucker naturwissenschaftlich-medicinischen Verein vorgezeigt und hierüber eine kurze Notiz in den Berichten dieses Vereins von demselben Jahre publicirt. Da diese Zeitschrift damals fast keine Verbreitung gefunden hat, so glaube ich, meinen Fachgenossen vielleicht einen Dienst zu erweisen, wenn ich die betreffende Stelle hier mittheile; sie lautet wörtlich:

„Die Anwendung eines dem Regnault'schen Luftthermometer ähnlichen Apparates zur Bestimmung der mit der Temperatur steigenden Expansivkräfte von Dämpfen mittelst Messung der zur Erhaltung eines constanten Volumens nöthigen Drucksäulen ist durch zwei Umstände erschwert oder unausführbar gemacht. Erstens darf bei Dämpfen wegen eintretender Condensation kein Theil der den Dampfraum mit dem Manometer verbindenden Räume einer tiefern Temperatur ausgesetzt werden, als im Dampfraum selbst herrscht, wodurch dann wieder eine Miterhitzung des Quecksilbers mit allen ihren erschwerenden Konsequenzen nöthig wird. Zweitens ist diese Methode völlig unanwendbar für solche Substanzen, welche in Berührung mit dem Quecksilber zersetzt werden. Hierdurch werden gerade eine Reihe solcher Verbindungen ausgeschlossen, welche Chlor, Brom oder Jod halten, z. B. Brom- und Jodwasserstoff-Amylen, Phosphorchlorid, ferner Schwefelsäuredampf u. s. w., lauter Verbindungen, für welche gerade jetzt wegen ihrer Dissociation genaue Bestimmungen in grösserer Anzahl erwünscht wären. Indem ich mir die Aufgabe stellte, die erwähnte Methode auch für solche Substanzen anwendbar zu machen, kam mir der Gedanke, dies auf folgende Weise zu versuchen. Da nach Regnault's Bestimmungen die Spannkräfte der Dämpfe im leeren Raum und im lufthaltigen sehr nahe gleich sind, so ist es gestattet, den Dampf durch eine Luftsäule vom Quecksilber abzutrennen. Die völlige Vermischung derselben mit dem Dampfe kann auf folgende Weise auf längere Zeit genügend verhindert werden. Als Dampfraum dient ein aus mehreren übereinanderstehenden mit Kapillarröhren verbundenen Räumen gebildetes Glasgefäss. Die zu verdampfende Substanz kommt in den untersten derselben, dessen Grösse so berechnet ist, dass der Dampf auch bei der höchsten Temperatur ihn nicht ganz

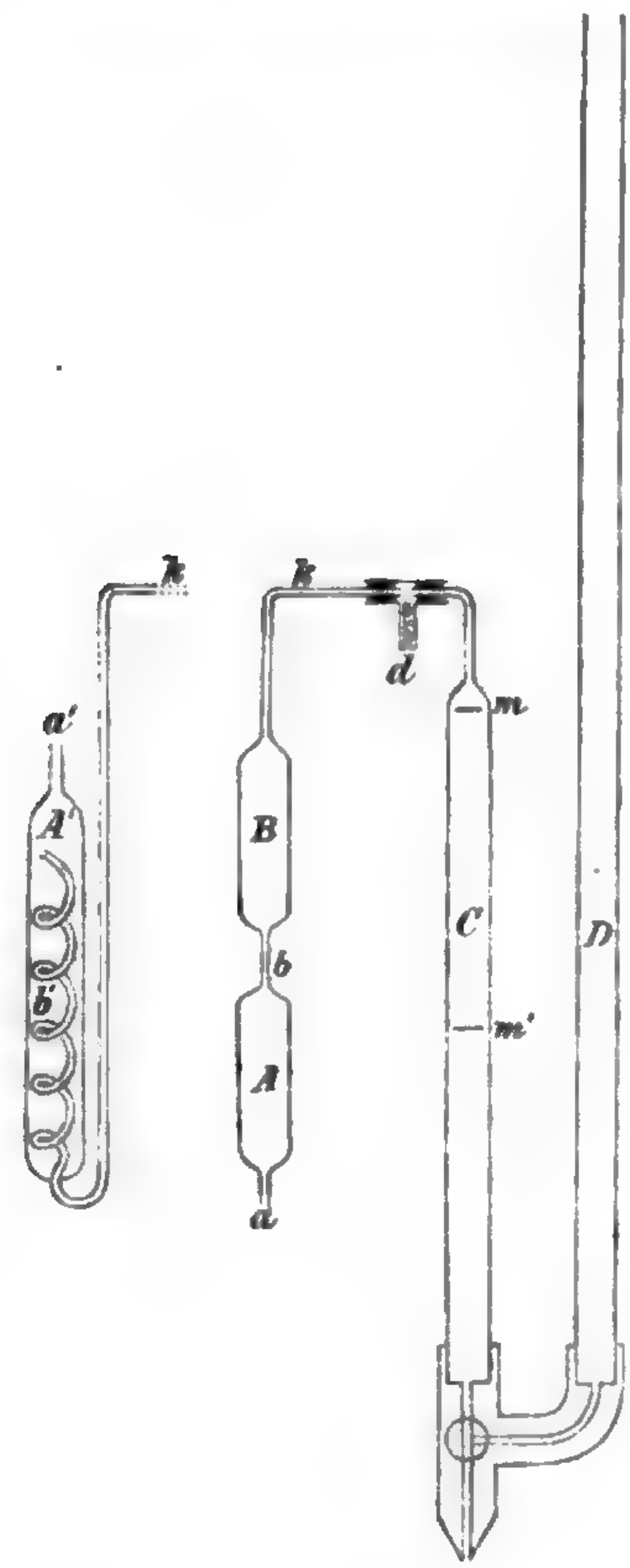
erfüllt. Trotzdem wird beim Erhitzen die ausgetriebene Luft und die Diffusion einen Theil des Dampfes in den zweiten Raum überführen, von diesem gelangt bereits ein kleinerer Bruchtheil in den dritten Raum, weil das übertretende Luftquantum ein geringeres sein muss. Es wird nämlich während des Erhitzens durch künstliches Erhöhen des Druckes das Gesammtvolum von Dampf nnd Luft constant erhalten, wodurch es unmöglich wird, dass aus dem obersten Raume eine merkliche Luftmenge entweiche. Es ist leicht einzusehen, dass auf diese Weise bei genügender Anzahl getrennter Räume, besonders bei grossem spec. Gewichte des Dampfes und sehr regelmässiger Temperatursteigerung, die Ueberführung merklicher Mengen von Dampftheilchen in die Kapillarröhre, welche aus dem Erhitzungsraume zum Manometer führt, auf lange Zeit verhindert werden kann. Bevor endlich durch fortwährende Diffusion dieselben merklich würden, ist man längst mit einer Beobachtungsreihe fertig und überzeugt sich durch Uebereinstimmen der auf rückwärtigem Wege erhaltenen Resultate mit den früher gefundenen, von der Richtigkeit der gemachten Annahme.

Dem beschriebenen Apparate können noch einige Uebelstände nachgesagt werden. Abgesehen davon, dass die Empfindlichkeit der Methode durch grössere beigegebene Luftmassen verringert wird, dass durch ungleich rasches Erhitzen im Innern der Räume Strömungen entstehen können, welche dennoch vor der Zeit Vermischung herbeiführen würden, ist vor Allem als wesentlicher Einwand der zu berücksichtigen, dass im Falle einer Dissociation auf dem Wege der Diffusion die Bestandtheile in ungleicher Menge in die Räume vertheilt werden können, wodurch, wie ich seinerzeit gezeigt habe, die Dissociation beeinflusst und daher auch ein anderer (höherer) Dampfdruck herbeigeführt werden kann, als bei der herrschenden Temperatur in einem ganz vom Dampfe erfüllten Raume eintreten würde. Um dies zu vermeiden versuchte ich, statt des zweiten, dritten etc. Raumes eine lange, irgendwie gewundene Kapillarröhre in Anwendung zu bringen.

Man sieht ein, dass es lange dauern muss, bis die in dieser Röhre enthaltene Luft bis an ihr Ende durch Diffusion mit Dampftheilen erfüllt ist. Durch einen besonderen Kunstgriff kann man dies überdies bis nahe zum Zeitpunkte des Beginns der Beobachtungen, also während man bis nahe zur Beobachtungstemperatur erhitzt, vollständig verhindern, indem man zu Anfang noch etwas Luft in der anliegenden Manometerröhre über dem Quecksilber zurück behält, d. h. also dessen Niveau unter der Marke einstellt und dann diese Luft während der Zeit des Erhitzens allmälig durch entsprechende Druckerhöhung im andern Schenkel in den Dampfraum zurückpresst."

☞ Die von mir nach dieser Methode ausgeführten, aber nicht publicirten Dampfdichten von Jod, Schwefel und Bromamylen sind ganz befriedigend ausgefallen. Der benutzte Apparat ist in beistehender

Figur schematisch abgebildet und wohl ohne Beschreibung verständlich. Die Reihenfolge der Operationen ist dabei folgende.



Man bringt die Substanz in abgewogener Menge entweder eingeschmolzen in dünne Glasröhrchen oder wie bei Schwefel u. dgl. in festen Stücken durch die Oeffnung *a* in den Raum *A*, worauf *a* zugeschmolzen wird. Nun verbindet man bei *d* mittelst des Kreuzstückes mit dem Manometer und durch die Seitenröhre mit einer Luftpumpe, trocknet in bekannter Weise alle Theile des Apparates aus und füllt sie mit trockener Luft oder einem anderen Gase. Hierauf füllt man das Manometer in beiden Schenkeln mit trockenem Quecksilber bis zur gleichen Höhe der Marke *m*, umgiebt das Gefäss *A B* mit Eis (oder einem anderen Bade niederer constanter und bekannter Temperatur) und schmilzt bei *d* zu, indem man gleichzeitig den Barometerstand notirt. Nun folgt die Ausmittlung des Volums *A B k*

bis zur Marke *m* auf volumenometrischem Wege, indem man Quecksilber aus dem Schenkel *C* bis zu einer zweiten Marke *m'* ausfliessen lässt, dasselbe wiegt und dann den Druck bestimmt, der dem so vergrösserten Volum entspricht. Man beginnt nun mit dem Erhitzen, sprengt das Kügelchen und treibt während der Dampfbildung allmälig die nach *C* übergetretene Luft nach *B* und *A* zurück, so dass ein fortwährender Luftstrom durch die Verbindungsröhre *b* dem Dampf entgegengeht und sein Austreten vollständig verhindert. Ist die Temperatur der ersten Beobachtung erreicht und constant geworden, so stellt man das Quecksilber genau an die Marke *m* und beobachtet den Stand desselben in *D*. Die Temperatur beobachtet man an einem Luftthermometer, dessen Gefäss und ganze Einrichtung mit dem des beschriebenen Apparats ganz gleich ist. Die Differenz der Drucke im Dampfapparate und im Luftthermometer giebt den Dampfdruck und zwar sehr genau, weil sich eine Menge von kleinen Fehlern vollständig eliminirt. Die Temperatur wird aus den Angaben des Luftthermometers abgeleitet, das Volum ist durch die manometrischen Operationen und eine vorgängige Calibration der Capillarräume von *k* bis *m* bekannt, das Gewicht durch Wägung bestimmt.

Man hat also die vier Daten, die zu jeder Dampfdichtebestimmung gehören, wobei noch bemerkt wird, dass bei der beschriebenen Verfahrungsweise die Temperatur nur annäherungsweise bestimmt zu werden braucht, damit man weiss, bei welcher Temperatur die Dampfdichte gemessen wurde. Bei manchen Versuchen, wo Dissociation eintrat, wendete ich das andere Gefäss *A'* an. Die lange, gewundene Capillarröhre hatte die Diffusion der Dämpfe aufzuhalten. Es erwies sich aber der erstere Apparat als ausreichend.

Die beschriebene Methode hat mit jener von V. Meyer das Gemeinsame, dass die vom Dampf aus *A* verdrängte Luft die Berührung derselben mit der Sperrflüssigkeit verhindert und desshalb auch eine niedrigere Temperatur der Capillarräume *k* bis *m* gestattet. Bei meiner Methode wird aber nicht das Volum des Dampfes aus dem Volum der verdrängten Luft abgeleitet, sondern die Bestimmung geht sozusagen auf die Messung des Dampfdruckes bei constantem Volum hinaus. Meine Methode verhält sich also zu der V. Meyer's wie die Messung des Spannungscoëfficienten zu der des Ausdehnungscoëfficienten. Man könnte aber auch eine Volumenmessung an diesem Apparate ausführen, indem man den Schenkel *C* mit einer Volumskala versieht und beim Versuche den Druck künstlich constant herstellt, so oft man eine Ablesung macht. Gegen den Uebertritt von Dampf aus *A* nach *B* und *k* würde diese Modification aber viel weniger Sicherheit gewähren, auch setzt sie eine genaue Messung der Temperatur der Luft in *C* voraus.

Um den Siedepunkt zu erniedrigen, könnte man auch bei meiner Methode mit einem möglichst niederen Anfangsdruck beginnen, wenn die Manometerschenkel nur genügend lang sind.

Ich halte meine Methode einer grösseren Genauigkeit fähig als jene von V. Meyer, also dort für angezeigt, wo es sich um experimentelle Prüfung theoretischer Beziehungen, z. B. bei der Dissociation, handelt, dagegen ist V. Meyer's Methode ungleich einfacher und daher für die gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmungen bei Weitem vorzuziehen.

Innsbruck, 17. Januar 1879.

---

45. Paul Tönnies: Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie d. Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Notiz[1]) habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe Additionsprodukte von Salpetrigsäureanhydrid zu denselben entstehen.

Es war zu erwarten, dass das Chloranhydrid der salpetrigen Säure, das Nitrosylchlorid, ein ähnliches Verhalten zeigen würde, was denn auch in der That der Fall ist. So giebt Nitrosylchlorid mit Amylen eine prächtig krystallisirende Verbindung, welche sich durch die Analyse als das Additionsprodukt beider erwies: $C_5H_{10}NOCl$.

	Berechnet	Gefunden
C	44.3	44.4
H	7.4	verunglückt
N	10.3	10.5
Cl	26.2	26.

Anethol liefert die Verbindung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\C_3H_5\,.\,NOCl.\end{matrix}\right.$$

	Berechnet	Gefunden
C	56.2	56.2
H	5.6	5.5
N	6.6	6.9
Cl	16.6	16.6.

Bei der Reduction der Amylenverbindung entsteht Amylamin, dessen Platinsalz beim Glühen 33.8 pCt Platin hinterliess, die Formel

---

[1]) Diese Berichte XI, 1511.

verlangt 33.7 pCt Platin. Desgleichen erhält man durch Reduction der Anetholverbindung eine Base, welche der Zusammensetzung

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}OCH_3\\C_3H_6.NH_2\end{matrix}$$

entspricht.

Es bietet somit diese Reaction ein bequemes Mittel für die Darstellung primärer Amine und wird ihre Anwendbarkeit auf andere ungesättigte Verbindungen weiter untersucht werden. Zugleich möchte ich mir die Mittheilung erlauben, dass ich im Begriff bin, die Einwirkung von Untersalpetersäure und von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Verbindungen zu studiren.

---

46. J. Herzig: Ueber zwei neue isomere Cyanursäuren.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1878 und im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.]

(Eingegangen am 22. Januar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Hexabromaceton, welches Weidel und Gruber[1]) durch Einwirkung von Brom auf Bromdichromazin dargestellt haben, zersetzt sich mit Ammoniak im Sinne folgender Gleichung:

$$C_3Br_6O + NH_3 = C_2Br_3ONH_2 + CHBr_3.$$

Eine analoge Reaction des Hexabromacetons auf Harnstoff liess die Bildung eines Tribromacetyl- oder eines Carbonylharnstoffs erwarten.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich die Reaction des Hexabromacetons auf Harnstoff eingehender untersucht.

Reibt man Hexabromaceton mit Harnstoff zusammen und erhitzt das Gemenge, so bemerkt man thatsächlich, nachdem die Masse geschmolzen ist, eine reichliche Entwicklung von Bromoform, bis zuletzt die Masse ganz erstarrt. Bei dieser Reaction bilden sich aber weder Tribromacetyl- noch Carbonylharnstoff, sondern zwei der Cyanursäure isomere Substanzen, von denen je nach der Reactionstemperatur die eine oder die andere in überwiegender Menge entsteht.

Der für die Trennung dieser Körper in Betracht kommende Unterschied ist in der Löslichkeit in Alkohol gelegen, in welchem der eine leicht, der andere schwer löslich ist.

Ich beginne mit der Darstellung der schwer löslichen Substanz.

Ein Theil Harnstoff wird mit 3—4 Theilen Hexabromaceton gemengt und das Gemenge in eine tubulirte, mit einem Vorstoss versehene Retorte gegeben, welche dann im Oelbad erhitzt wird. Zweck-

---

[1]) Wiener akademische Berichte LXXV. II. Abth. Maiheft 1877; diese Berichte X, 1187.

mässig leitet man in die Retorte Wasserstoffgas ein. Man erwärmt nun bei 150—160° C., bei welcher Temperatur schon ein grosser Theil des gebildeten Bromoforms überdestillirt. Ausserdem entwickelt sich noch Ammoniak und Kohlensäure. Das Oelbad wird nur sehr kurze Zeit bei 150—160° erhalten, und man lässt dann die Temperatur steigen. Hat man 180° erreicht, so tritt in der Regel ein stürmisches Sieden in der geschmolzenen Masse ein, es entwickeln sich grosse Mengen von Bromoform, und die Reactionswärme wird so bedeutend, dass die Retorte fast immer sich in Folge sec. Zersetzung des Hexabromacetons mit Bromdämpfen füllt. Dann ist aber auch die Reaction beendet und der Retorteninhalt erstarrt.

Derselbe wird mit heissem Wasser ausgezogen, wobei in geringen Quantitäten ein brauner, schmieriger Körper zurückbleibt, der nicht weiter untersucht wurde.

Die Lösung wird mit Aether geschüttelt, um etwa unzersetztes Hexabromaceton zu entfernen.

Die vom Aether abgezogene Flüssigkeit enthält in der Regel noch eine kleine Menge einer voluminösen Substanz, welche der amorphen Kieselsäure ähnlich sieht und ebenfalls einem eingehenden Studium nicht unterzogen werden konnte. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und kann daher durch wiederholtes Umkrystallisiren sehr leicht beseitigt werden.

Die Flüssigkeit wird dann bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, und erkalten gelassen, wobei sich bei richtiger Concentration die Substanz nahezu vollständig abscheidet. Die Mutterlaugen enthalten dann nur Bromwasserstoff und bisweilen Bromammonium.

Bei einiger Uebung bekommt man so in überwiegender Menge die in Alkohol schwer lösliche Säure. Es ist aber doch nothwendig, die auskrystallisirte Masse 1—2 Mal mit siedendem Alkohol auszuziehen.

Die Substanz ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, was das Umkrystallisiren sehr erleichtert. In Aether ist sie unlöslich, fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Alkohol.

Aus einer heiss gesättigten, wässerigen Lösung krystallisirt dieselbe in kleinen, farblosen, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, die bisweilen sich zu harten Körnern vereinigen.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie beim Liegen an der Luft sehr leicht verlieren.

Aus Salpetersäure krystallisirt die Verbindung ohne Krystallwasser. Sie lässt sich sublimiren ohne zu schmelzen, entwickelt, im Glasröhrchen erhitzt, wie die Cyanursäure, Cyansäuredämpfe und hat keinen ausgesprochenen Geschmack.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	27.88	27.82	27.90	27.73	---	—
H	2.55	2.42	2.54	2.38	—	—
N	—	—	—	—	32.68	32.61.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel $C_nH_nN_nO_n$. Dieselbe verlangt in 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	27.90	27.83
H	2.32	2.47
N	32.55	32.65.

Die Bestimmungen des Krystallwassers weisen auf die Formel $C_2H_3N_2O_2$ als die kleinste überhaupt in Betracht kommende hin, welche auch durch die Salze gestützt wird.

In 100 Theilen

	Gefunden I.	Gefunden II.	Mittel	Berechnet für $C_2H_3N_2O_2 + H_2O$
H_2O	11.73	12.13	11.93	12.24.

Zur Controlle habe ich folgende Verbindungen dargestellt.

I. Silberammonsalz.

Die Verbindung liefert mit Silbernitrat in neutraler und ammoniakalischer Lösung einen Niederschlag, der, wenn nicht besondere Vorsichtsmassregeln angewendet werden, von keiner constanten Zusammensetzung ist. Um ein constant zusammengesetztes Salz zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man eine kalt gesättigte Lösung der Substanz mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak vermischt, wobei sich das Salz sofort abscheidet. Dasselbe wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe bis zur Constanz des Gewichts getrocknet. Die Analyse ergab in 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_2Ag_2(NH_4)N_2O_2 + H_2O$
C	9.77		9.52
H	1.73		1.59
N	14.83		14.81
Ag	56.97.	57.24	57.14.

Ein Silbersalz mit dem Procentgehalt von 57.2 hat schon Wöhler[1]) aus der Cyanursäure dargestellt, allein er gibt diesem die Formel $C_3Ag_2HN_3O_3 + 2NH_3$. Sollte thatsächlich nur der Silbergehalt und das Entwickeln von Ammoniak mit Kalilauge für diese Formel massgebend gewesen sein, so ist es immerhin möglich, dass dieses Salz dem meiner isomeren Cyanursäure analog zusammengesetzt ist.

[1]) Ann. Ch. Pharm. LXII. 241.

Durch Behandeln der Cyanursäure mit Ammoniak und Silbernitrat hat aber Liebig und nach ihm Wöhler[1]) ein Salz von der Zusammensetzung $C_3 Ag_2 N_3 O_3 + H_2 O$, das, bei 100⁰ getrocknet, einen Silbergehalt von circa 68 pCt. zeigte, erhalten. Dasselbe Verfahren habe ich wiederholt bei den Versuchen mit meiner Säure eingeschlagen und nur Salze bekommen, die, bei 100⁰ getrocknet, einen Gehalt von 57 bis 59 pCt. Silber ergaben.

II. Kupferammonsalz.

Dasselbe scheidet sich als braunviolettes Pulver aus, wenn man eine heisse Lösung der Säure mit einer Auflösung von Kupfersulfat in verdünntem Ammoniak vermischt.

Die Analyse des bei 110⁰ getrockneten Salzes ergab:

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet auf $C_3cu(NH_4)HN_3O_3$
C	20.52	20.37
H	3.02	2.82
N	31.69	31.47
Cu	17.75—17.90	17.94.

III. Barytsalz.

a. Mit $Ba(OH)_2$.

In eine heisse Lösung der Säure wurde so lange Barythydrat eingetröpfelt, bis der Niederschlag stationär blieb. Ein Ueberschuss von Barythydrat wurde sorgfältig vermieden, und der Niederschlag kochend heiss und möglichst rasch abfiltrirt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_3HBaN_3O_3 + 4H_2O$
Ba	41.20—41.38	40.77.

Dieses Salz ist für die isomere Cyanursäure charakteristisch. Unter genau denselben Umständen erhielt nämlich Wöhler[2]) aus der Cyanursäure eine wesentlich verschieden zusammengesetzte Verbindung. Uebereinstimmend damit habe ich bei directen Versuchen mit der Cyanursäure unter denselben Umständen ein Salz mit einem Barytgehalte von 29.72 pCt. erhalten.

Bei der Wichtigkeit dieser Verbindung habe ich dieselbe nochmals dargestellt und zur Vermeidung jeder Spur von Bariumcarbonat den Niederschlag mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen. Die Analyse ergab fast genau die theoretisch verlangten Zahlen. Ba $= 40.61$ pCt.

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. LXII. 241.

[2]) l. c.

b. Mit Chlorbarium und Ammoniak.

Beim Vermischen der wässerigen Säurelösung mit ammoniakalischem Chlorbarium scheidet sich ein Salz in Form sehr schöner Nadeln aus. Die Analyse ergab einen Gehalt von 43.45 pCt. Ba. Ein Salz mit dem gleichen Barytgehalte ist bei der Cyanursäure auf demselben Wege erhalten worden.

Die von Hofmann[1]) für die Cyanursäure angegebene Reaction mit concentrirtem Natriumhydrat zeigt dies neue Isomere ebenfalls.

Zur Ermittlung der Constitution habe ich einige Versuche gemacht, die ich im Folgenden mittheilen will, obwohl sie leider kein positives Resultat ergaben.

1) Acetylchlorid ist ohne Einwirkung auf den Körper.

2) Jodäthyl wirkt auf das Silbersalz nur insoweit, als es sich mit dem Wassermoleküle umsetzt, wobei Jodwasserstoff und Alkohol entsteht.

3) Sieht man von der Bildung des schon erwähnten Barytsalzes ab, so hat Bariumhydrat keine Einwirkung auf die Substanz.

4) Gegen Brom selbst in zugeschmolzenen Röhren ist der Körper ganz indifferent.

5) Mit Phosphorpentachlorid liefert die isomere Cyanursäure, wie die eigentliche Cyanursänre, Trichlorcyan. Der Versuch wurde nach der Vorschrift von Beilstein in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt.

Ausserdem müssen noch zwei Reactionen erwähnt werden, durch welche die isomere Cyanursäure in die eigentliche Cyanursäure übergeht.

1) Kocht man das Barytsalz, um die Säure wieder zu gewinnen, einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt das Bariumsulfat ab, so krystallisirt beim Erkalten eine Substanz in schönen, bisweilen messbaren Krystallen aus. Dieselben erwiesen sich nach der Messung, die ich der Güte des Herrn Ditscheimer verdanke, vollkommen identisch mit den von Schabus gemessenen Krystallen der eigentlichen Cyanursäure. Die Substanz besitzt auch sonst alle Eigenschaften der Cyanursäure.

2) Eine ähnliche Umwandlung tritt wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure ein. Wenigstens erhält man beim Erkalten Krystalle, die denen der eigentlichen Cyanursäure sehr gleichen und 2 Mol. Wasser enthalten. Ausserdem liefert die so entstehende Verbindung alle Salze der Cyanursäure und besitzt alle Eigenschaften derselben.

Löslichkeitsversuche in Alkohol, die ich zu gleicher Zeit und unter denselben Bedingungen mit der ursprünglichen, der mit Bariumhydrat und Schwefelsäure behandelten Substanz und der Cyanursäure selbst gemacht habe, ergaben folgendes Resultat:

[1]) Diese Berichte III, 770.

Es löst sich in 100 g Alkohol von 22°

Ursp. Substanz	Mit $Ba(OH)_2$ und H_2SO_4	Cyanursäure
0.556	0.338	0.349.

Der Uebersichtlichkeit wegen lasse ich eine Zusammenstellung der wichtigsten differenten Eigenschaften der Cyanursäure und des neuen Isomeren folgen.

Cyanursäure.	Isomere Cyanursäure.
1) Krystallisirt mit 2 Mol. H_2O.	1) Krystallisirt mit einem Mol. H_2O.
2) Mit $Ba(OH)_2$ ein Salz mit 29.72 pCt. Ba.	2) Mit $Ba(OH)_2$ ein Salz mit 40.77 pCt. Ba.
3) In 100 Theilen Alkohol 0.349 Theile gelöst.	3) In 100 Theilen Alkohol 0.556 Theile gelöst.
4) Krystalle leicht in messbarer Form zu erhalten. Die kleinen, aus der heissen Lösung anschiessenden Nadeln sind an den Enden von gut ausgebildeten Flächen begrenzt.	4) Krystalle nicht in messbarer Form zu erhalten. Die kleinen Nadeln zeigen ein ganz anderes Aussehen und sind an den Enden zugespitzt.

Zur Unterscheidung von der gew. Cyanursäure nenne ich dieses Isomere α-Cyanursäure.

Zur Darstellung der zweiten isomeren Cyanursäure verfährt man ganz wie bei der der α-Cyanursäure, nur hat man Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht erheblich 170° übersteige. Der Process dauert länger, das Bromoform entwickelt sich nicht so stürmisch, und die Kriterien für das Ende der Reaction sind daher nicht sehr scharf. Der Retorteninhalt bleibt sogar theilweise flüssig, weil noch überschüssiges Hexabromaceton vorhanden ist. Das Mischungsverhältniss ist aber trotzdem allen andern vorzuziehen, weil sich sonst eine bedeutende Menge von Bromammonium bildet, welches die Reindarstellung der Substanzen sehr erschwert, ja bisweilen unmöglich macht.

Der Körper krystallisirt aus heiss gesättigter, wässeriger Lösung in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich bisweilen zu Drusen vereinigen. In Aether ist er unlöslich, in Alkohol und Wasser viel leichter löslich als die Cyanursäure und die α-Cyanursäure. Die wässerige Lösung der Substanz reagirt sauer, sie lässt sich, ohne zu schmelzen, sublimiren und entwickelt, im Glasröhrchen erhitzt, keine Cyansäuredämpfe.

Bei 120° getrocknet und analysirt gab sie folgende Zahlen.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	IV.
C	27.67	27.70	27.73	—
H	2.59	2.51	2.51	—
N	—	—	—	32.55.

Daraus berechnet sich die Formel $C_3H_3N_3O_3$. Diese verlangt in 100 Theilen

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	27.90	27.70
H	2.32	2.55
N	32.55	32.51.

Von dieser Säure habe ich folgende Verbindungen dargestellt.

I. Kupferammonsalz.

Die Darstellung dieses Salzes stimmt mit der des analogen Salzes der α-Cyanursäure überein. Die sich ausscheidende Verbindung zeigt eine hellviolette Farbe aber sonst alle Eigenschaften des Kupferammonsalzes der α-Cyanursäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_3cu(NH_4)HN_3O_3$
Cu	18.08	17.94.

II. Silberammonsalz.

Die Lösung der Säure wurde zuerst mit Ammoniak neutralisirt und dann Silbernitrat zugesetzt. Dieses Salz zeigt alle Eigenschaften des analogen Salzes der α-Cyanursäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_3Ag_2(NH_4)N_3O_3+H_2O$
Ag	57.21	57.14.

Der Körper zeigt ausserdem folgende Reactionen.

1) Mit Natronhydrat zersetzt er sich nach längerem Kochen fast vollständig in Kohlensäure und Ammoniak und zwar ohne jedes Zwischenprodukt, wie die Analyse einer vor dem Ende der Reaction entnommenen Probe erwiesen hat.

2) Mit Bariumhydrat habe ich unter Umständen, die ich bis jetzt zu ermitteln noch nicht im Stande war, zwei Körper erhalten, deren Studium ich wegen Mangel an Material aufschieben musste.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

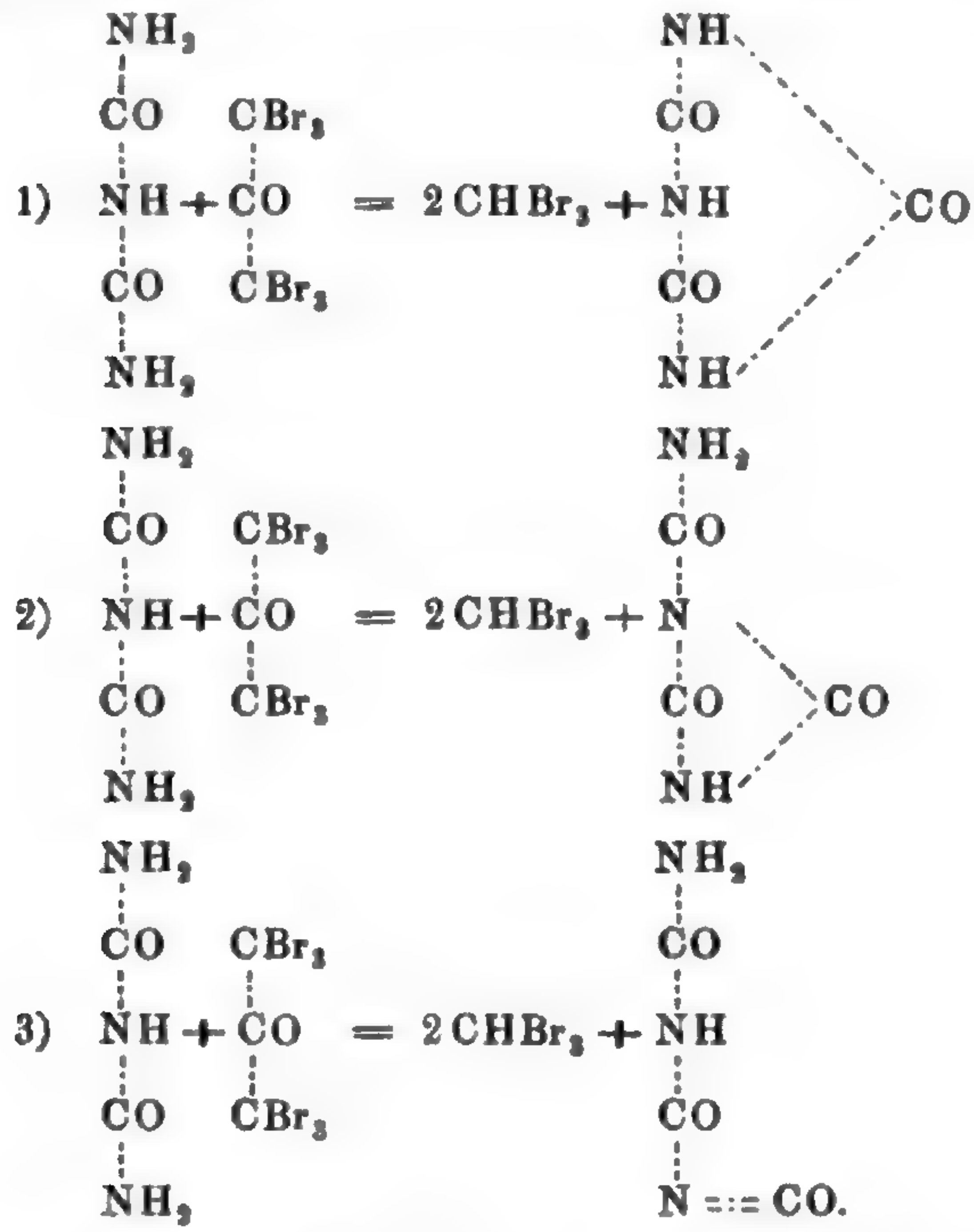
Auch diese Säure reagirt mit Phosphorpentachlorid, wie die auftretende Salzsäure und das entstehende Phosphoroxychlorid beweist. Das Studium dieser Reaction muss ich mir für eine spätere Zeit vorbehalten, und ich will nur bemerken, dass ich durch einen vergleichenden Versuch mit der Cyanursäure constatiren konnte, dass dabei kein Trichlorcyan auftritt.

Aus dem Vorgehenden ist wohl ersichtlich, dass die Verbindung weder mit der gewöhnlichen, noch mit der α-Cyanursäure identisch sein kann. Ich nenne sie β-Cyanursäure.

Da die Reaction erst über 150° verläuft, so konnte man schliessen, dass die neuen Cyanursäuren auch durch Einwirkung von Hexabrom-

aceton auf Biuret entstehen. Dies ist in der That der Fall, und zwar geht die Reaction am besten bei 170—180° vor sich, wobei man aber von der *β*-Cyanursäure verhältnissmässig bedeutend mehr erhält.

Für die Einwirkung von Hexabromaceton auf Biuret, Abspaltung von Bromoform und Bildung von Körpern der Formel $C_3H_3N_3O_3$ sind theoretisch drei Möglichkeiten denkbar, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden



Welche dieser Formeln die Constitution der *α*- und *β*- Cyanursäure ausdrücken, will ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Hoffentlich wird das genauere Studium der Reactionen mit Phosphorpentachlorid und Bariumhydrat, das ich, wie schon gesagt, aufzuschieben genöthigt war, weitere Anhaltspunkte zur Aufklärung der *β*-Säure liefern.

Ausserdem beabsichtige ich, das Verhalten einiger anderer Amide gegen Hexabromaceton zu studiren.

Wien, Laboratorium des Herrn Prof. v. Barth.

47. Werigo u. Melikoff: Ueber Monochlormilchsäure und Bichlorpropionsäure aus Glycerinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glycerinsäure und Zersetzung des Produktes mittelst Alkohol ist es uns gelungen, die Aether der Monochlormilchsäure und Bichlorpropionsäure darzustellen. Diese Darstellungsmethode ist aber sehr umständlich wegen der secundären Produkte, welche durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf Alkohol entstehen. Aus diesem Grunde haben wir die Einwirkung von Salzsäure auf Glycerinsäure versucht in der Erwartung, dass der Process ähnlich der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin verlaufen würde.

Und in der That gelingt es durch Erhitzen von Glycerinsäure in zugeschmolzenen Röhren während dreier Tage mit dem halben oder vier- bis fünffachen Volumen bei 0^{0} gesättigter Salzsäure Monochlormilchsäure und Bichlorpropionsäure darzustellen. Monochlormilchsäure ist eine syrupartige Flüssigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Sie ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre Lösungen zersetzen sich sehr leicht, und es ist schwer, die Salze der Säure darzustellen. Beim Sättigen mit Basen oder Carbonaten tritt unter Bildung von Chloriden die Zersetzung fast augenblicklich ein. Wir konnten dennoch mittelst kohlensaurem Baryt das Bariumsalz so weit rein darstellen, dass durch die Analyse seine Zusammensetzung als chlormilchsaurer Baryt unzweifelhaft dargethan ist. Der Aethyläther der Chlormilchsäure, welchen wir mittelst Salzsäure dargestellt haben, wird auch sehr leicht durch Basen und Carbonate zersetzt und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Durch Einwirkung von Ammoniak haben wir diesen Aether in einen basischen Körper verwandelt, dessen Verbindungen und Eigenschaften denen des Serins ähneln. Durch Silberoxyd geht die Monochlormilchsäure in Glycerinsäure über.

Dichlorpropionsäure, welche wir auf oben beschriebene Weise aus Glycerinsäure dargestellt haben, ist krystallinisch und identisch mit derjenigen, welche wir durch Oxydation von Allylalkoholbichlorid erhalten haben. Ihr Aethyläther ist identisch mit dem Aether, welchen wir durch Zersetzung des Chloranhydrids der Glycerinsäure mit Alkohol erhalten haben. Er zersetzt sich ebenso leicht durch Basen, indem er in Derivate der Monochloracrylsäure übergeht.

Laboratorium der neurussischen Universität Odessa.

48. L. Schreiner: Ueber die Siedepunkte der Ester und Aether-Ester der Oxysäuren.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die Siedepunkte der bis jetzt bekannten Ester und Aether-Ester der Oxysäuren zeigen ganz merkwürdige, von allen bekannten Siedepunktsregeln abweichende Verhältnisse.

Auf Veranlassung und Wunsch des Hrn. Lothar Meyer habe ich eine Anzahl jener Verbindungen dargestellt und insbesondere ihre physikalischen Eigenschaften studirt.

Ich fand folgende Siedepunkte:

I. Glycolsäureverbindungen.

Aether.

		OH	CH_3	C_2H_5	C_3H_7
Ester	OH	—	178°	199°	?
	CH_3	151.2°	132.5°	152°	178°
	C_2H_5	160°	138.6°	158.4°	184.5°
	C_3H_7	170°	147°	166°	192°.

II. Milchsäureverbindungen.

Aether.

		OH	CH_3	C_2H_5
Ester	OH	—	?	?
	CH_3	144.8	?	?
	C_2H_5	154.5°	135.5°	155°.

III. Buttersäureverbindungen.

α-Oxybutters. Aethyl	167°
Methoxybutters. Aethyl	148°
Aethoxybutters. Aethyl	168,5°
Oxisobutters. Aethyl	151° [1])
Aethoxisobutters. Aethyl	155° [2]).

Diese Siedepunkte sagen aus, dass der Methyläther eines Oxysäure-Esters um etwa 20° niedriger siedet als dieser, und dass der Siedepunkt eines jeden Aethyläthers mit dem des entsprechenden Esters nahezu gleich hoch liegt. Dass ferner der Siedepunkt eines Aether-Esters bei Vergrösserung des alkoholischen Alkyls um CH_2, analog den Siedepunkten der sogenannten gemischten Aether der normalen Alkohole, um etwa 20°, bei gleicher Vergrösserung des sauren Alkyls

[1]) Paul, Dissertation Tübingen 1876.

[2]) Waldbaur, Dissertation Tübingen 1878.

aber nur um etwa 10° steigt, während die Siedepunkte der Fettsäure-Ester unter gleichen Umständen um ungefähr 20° steigen.

Ueber die Darstellung dieser Verbindungen und einen Versuch zur Erklärung ihrer Siedepunktsverhältnisse, verweise ich auf eine demnächst in den Liebig'schen Annalen erscheinende, ausführliche Abhandlung gleichen Titels sowie auf meine Inauguraldissertation.

Tübingen, den 29. Januar 1879.

---

49. M. Reimann: Ueber Chromschwarz auf Wolle.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Seit längerer Zeit benutzt man das Chromschwarz als billigstes Schwarz in der Wollenfärberei. Zu diesem Zwecke kocht man zuerst die Wolle in einer schwachen Lösung von doppeltchromsaurem Kali unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Von letzterer wird nur so viel verwendet, dass nur aus einem Theil des Salzes freie Chromsäure abgeschieden wird. Man färbt dann im Blauholzbade aus. Obiger Sud wurde später durch Zusatz von Weinstein und schliesslich durch Zusatz von Kupfervitriol ergänzt. Durch Ansieden der Wolle mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure allein wird zum Theil Chromalaun gebildet. Der frei werdende Sauerstoff geht an die Wolle und oxydirt diese. Daher das harte Gefühl so behandelter Wolle. Ein Theil der frei gewordenen Chromsäure bleibt indessen auf der Faser, um nachher das Chromogen des Blauholzes in den eigentlichen Farbstoff, das Hämateïn, überzuführen. Die auf der Faser haftende Chromsäure lagert aber bei nicht vorsichtiger Behandlung der angesottenen Waare ungleichmässig Chromoxyd auf der Wolle ab, so dass letztere sich nacher ungleichmässig färbt. Das Sudbad, in welchem die Wolle gekocht wurde, hat nachher eine gelbe Farbe, ein Zeichen, dass freie Chromsäure darin enthalten ist. Bei Zusatz von Weinstein wird die ausgeschiedene Chromsäure sofort auf Kosten des ersteren zu Chromoxyd reducirt. Das Sudbad wie die gesottene Wolle zeigen daher in diesem Falle eine grünliche Färbung. Der der Zersetzung durch die Chromsäure entgangene Weinstein übernimmt dem gebildeten Chromalaun gegenüber dieselbe Rolle, welche er beim Ansud mit Weinstein und Thonerdealaun spielen würde. Immer aber muss ein wenig Chromsäure frei auf der Faser haften, soll ein wirkliches Schwarz entstehen. Setzt man Kupfervitriol zu dem eben beschriebenen Sud, so wirkt dieser als Oxydationsmittel im Sinne der Chromsäure; gleichzeitig aber erzeugt das Kupferoxyd mit dem Blauholzfarbstoffe eine blaue Verbindung, welche dem erhaltenen Schwarz einen angenehm bläulichen Ton verleiht.

Neuerdings versuchte man Chromschwarz durch Ansieden mit einem Gemisch von Chromalaun und Weinstein unter nachheriger Ausfärbung mit Blauholz herzustellen. Man ging von der Ansicht aus, es würde sich das Chromoxyd hier fixiren wie die Thonerde des Thonerdealauns bei Gegenwart von Weinstein. Dies geschieht allerdings; da aber das nöthige Oxydationsmittel fehlt, so erhält man nicht Schwarz, sondern Schiefergrau. Sobald man aber irgend ein Oxydationsmittel hinzugefügt, erhält man Schwarz und zwar nicht nur durch Ansieden und nachheriges Ausfärben, sondern sogar durch Behandlung in einem Bade, d. h. einem solchen, welches Chromalaun, Weinstein und Blauholzabkochung zusammen enthält. Als Oxydationsmittel wurde zunächst ein Gemisch aus einer Lösung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwendet, dann aber auch Kupfervitriol.

Aus Obigem lässt sich der praktische Schluss ziehen, dass man das bisher verwendete chromsaure Kali zum Theil durch Chromalaun ersetzen kann. Dies hat für die praktische Färberei insofern Interesse, als der Chromalaun ein lästiges Nebenprodukt vieler chemischer Fabrikationen ist, das bisher nur schwer Absatz fand. Es braucht hier auch nicht krystallisirter Chromalaun angewendet zu werden, sondern die in den chemischen Fabriken gewonnenen, schwer krystallisirenden Chromalaunlösungen können in dem Maasse benutzt werden, als sie Trockensubstanz enthalten.

Es ist bekannt, dass Eisensalze, besonders Eisenvitriol, mit Weinstein und Kupfervitriol zusammen unter Ausfärbung mit Blauholz auf Wolle ein gutes Schwarz, das sogenannte Sedanschwarz, ergeben.

Es liegt nun der Gedanke nahe, die Wirkungen des Chromalauns mit denen der Eisensalze zu verbinden. Einerseits erhält man dadurch das nothwendige Oxydationsmittel und kann den billigen Chromalaun allein ohne weiteren Zusatz verwenden, andererseits trägt die gebildete schwarze Verbindung des Blauholzfarbstoffes mit dem Eisenoxyd zur Tiefe der Farbe wesentlich bei. Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Wolle, mit einem Gemisch aus Chromalaun, Eisenalaun und Weinstein angesotten, und im Blauholzbade ausgefärbt, erhielt ein gutes Schwarz. Ein ähnliches Resultat erhielt man sogar durch Kochen der Wolle in einem Bade, das ausser den drei genannten Sudsalzen schon das nöthige Quantum Blauholzabkochung enthielt. Da der Eisenalaun, sobald nur Nachfrage danach ist, zu sehr billigen Preisen hergestellt werden kann, so dürfte die Befolgung dieses Weges zur Erzeugung des sogenannten Chromschwarz zunächst pecuniäre Vortheile bieten. Da in dem Sud nur neutrale Salze vorhanden sind, besonders die Schwefelsäure vollständig gebunden ist, so bleibt der Wolle ihre Weichheit, welche bei Herstellung von Chromschwarz sonst bedeutend

verloren geht. Das Chromschwarz sowohl wie das Eisenschwarz hat seine Tugenden wie seine Fehler. Zu den Tugenden des Chromschwarz gehört seine Beständigkeit gegen Säuren, zu seinen Nachtheilen das unangenehme Grünwerden durch Einwirkung von Luft und Licht, die geringe Beständigkeit gegen Alkalien (geringe Walkfähigkeit) und das Hartwerden der Wolle. Die genannten Nachtheile hat das Eisenschwarz nicht; dagegen widersteht es nicht den Säuren. Combinirt man nun auf obengedachte Art das Chrom- und das Eisenschwarz, so erhält man ein Chromschwarz, das walkfähig ist, durch Luft und Licht nicht grün wird, auch die Wolle nicht hart macht, während es andererseits den Vorzug des Eisenschwarz besitzt, d. h. beständig ist gegen die Walke und sogar gegen schwefelige Säure, was für manche Zwecke von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit ist.

Die allgemeine Einführung dieses Schwarz würde die chemische Fabrikation auf lohnende Art von den als Rückstand vieler Processe verbleibenden, lästigen Chromsäurelösungen befreien.

---

50. C. Liebermann: Ueber die der Chrysazinreihe angehörigen Anthracenverbindungen.

(Eingegangen am 27. Januar; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem[1]) zeigte ich, dass man vom Anthracen durch folgende Umwandlungen zu Oxyanthrachinonen gelangen kann:

Anthracendisulfosäure	$C_{14}H_8(SO_3H)_2$
Dioxyanthracen	$C_{14}H_8(OH)_2$
Acetyldioxyanthracen	$C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$
Acetyldioxyanthrachinon	$C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$
Dioxyanthrachinon	$C_{14}H_6O_2(OH)_2$

und lehrte damals zwei als Ausgangspunkte dienende Anthracendisulfosäuren kennen, von denen die eine, die ich jetzt mit α bezeichnen will, zum Chrysazin, die andre, die β heissen mag, zum Anthrarufin führte. Die Verbindungen der β-Reihe habe ich schon damals gemeinschaftlich mit Boeck eingehender beschrieben, die der α-Reihe, welche ich kurz anzudeuten mich begnügte, sollen im Folgenden ausführlicher geschildert werden.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde überall von reinem, aus Benzol umkrystallisirten Anthracen ausgegangen, und die Mengenverhältnisse der Schwefelsäure sowie die Reactionstemperatur zwischen 30—70° vielfach variirt, theils um die Bedingungen zu finden unter denen Lincke's Monosulfosäuren entstehen, theils die, unter welchen namentlich α- oder β-Disulfosäure sich bildet und die grossen

[1]) Diese Berichte XI, 1610.

Mengen andrer, bisher nicht fassbarer Sulfosäuren vermieden werden. Es mag gleich erwähnt werden, dass unter den angewandten Bedingungen Monosulfosäuren überhaupt nicht erhalten wurden, dass die Ausbeute an den reinen α- und β-Disulfosäuren 20 pCt. vom angewandten Anthracen nicht überschritt, und dass eine etwas höhere Temperatur (etwa 60°) für die Bildung der α-Säure am günstigsten war.

Die Trennung der Anthracendisulfosäuren von der überschüssigen Schwefelsäure stösst insofern auf Schwierigkeiten, als die Löslichkeitsverhältnisse der disulfosauren, namentlich der α-Salze sich denen der entsprechenden Sulfate meist sehr nähern. Gewöhnlich wurde die Trennung mit Bleicarbonat ausgeführt; die disulfosauren Bleisalze, obwohl einmal abgeschieden sehr schwer löslich, lösen sich dabei in den Mutterlaugensalzen auf, und fallen beim Eindampfen derselben unlöslich aus. Ein Ueberschuss von Bleicarbonat, der die Sulfosäuren unlöslich macht, wurde in der Weise vermieden, dass man von gewogenen Mengen Anthracen und Schwefelsäure ausging und nach Abzug des unangegriffenen Anthracens und unter der Annahme, dass das Gelöste in Disulfosäure verwandelt sei, die noch freie Schwefelsäure berechnete und mit der ihr äquivalenten Menge Bariumcarbonat abstumpfte. Auch so noch bleibt sulfosaures Salz bei dem Bleisulfat zurück und muss durch Auskochungen mit grossen Mengen Wassers, zuletzt unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gewonnen werden. Das beim Eindampfen dieser Abkochungen sich ausscheidende Bleisalz ist wesentlich α-Salz, während das erste Filtrat vom Bleisulfat beim Eindampfen ein Gemisch von α- und β-Bleisalz fallen lässt.

Die beiden isomeren Säuren lassen sich mittelst der Natriumsalze sehr leicht unterscheiden und trennen, da das der α-Reihe in Wasser namentlich aber in Sodalösung viel schwerer löslich ist und in citronengelben Nadeln erhalten wird, die bei langsamer Ausscheidung die Form stark glänzender, abgestumpfter Säulen annehmen, während das β-Salz erst bei viel weiterem Einengen der Mutterlauge sich als ledergelbe, sehr kleine Krystallblättchen abscheidet. Zur besseren Unterscheidung der beiden Isomeren wurden beide Salzreiben neben einander untersucht[1]). Das Krystallwasser entweicht allgemein erst bei hoher Temperatur, so dass das Trocknen bei 160° stattfinden musste. Der Wassergehalt bezieht sich auf den luft- (nicht exsiccator-) trockenen Zustand. In Alkohol sind sämmtliche Salze schwer bis unlöslich.

α-Anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder Säulen. Im lufttrockenen Salz

	Gefunden		Berechnet
Na	—	10.13 pCt.	10.13 pCt.
H_2O	16.44	15.38 -	15.83 - ,

[1]) Die einzelnen Analysen rühren fast immer von gesonderten Darstellungen her und wurden theils von Hrn. Dr. Jäger, theils von Hrn. Dehnst ausgeführt.

im wasserfreien Salz

	Gefunden		Berechnet
Na	11.94	11.79 pCt.	12.04 pCt.

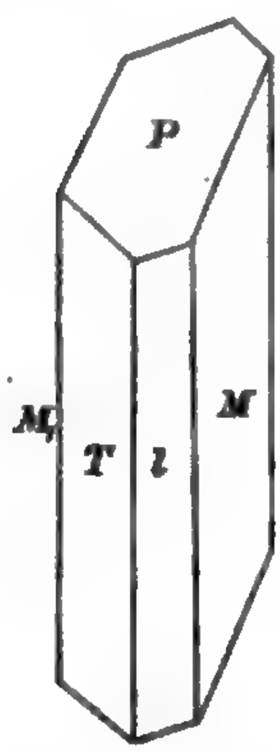
Hr. Prof. Hirschwald theilt mir über die Krystallform gütigst Folgendes mit:

Krystallsystem: triklin.

Ausbildung: langsäulenförmig.

Spaltbar: ziemlich deutlich parallel der Schiefendfläche.

Farbe: weingelb.



Combination:

$P = {}_0P$

$T, l = \infty P$

$M = \infty \breve{P} \infty$

Winkelmessung.

$T : l = 139^\circ\ 13'$

$l : M = 110^\circ\ 53'$

anliegend

$T : M_1 = 109^\circ\ 39'$

anliegend

$P : M = 104^\circ\ 6'$

$P : M_1 = 75^\circ\ 56'$.

β-Anthracendisulfosaures Natron, $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + 3H_2O$, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser gereinigt.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12.80, 12.26 u. 11.99 pCt.	12.39 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	12.47 pCt.	12.04 pCt.

α-Anthracendisulfosaures Kali, $C_{14}H_8(SO_3K)_2 + H_2O$. Schwach gelbliche, silberglänzende Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.07 pCt.	4.16 pCt.,

das wasserfreie Salz enthielt

	Gefunden	Berechnet
K	18.29 pCt.	18.88 pCt.

α-Anthracendisulfosaurer Kalk, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 5H_2O$. Fällt aus der Lösung der Alkalisalze durch Chlorcalcium in weissen Nadeln. In kochendem Wasser fast unlöslich.

	Gefunden		Berechnet
H_2O	19.33	19.58 pCt.	19.31 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ca	10.93, 10.51 u. 10.49 pCt.	10.63 pCt.

β-Anthracendisulfosaurer Kalk, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ca + 3H_2O$. Viel löslicher, sonst dem Vorigen gleichend.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12.64 pCt.	12.55 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ca	10.52 pCt.	10.63 pCt.

α-Anthracendisulfosaurer Baryt, $C_{14}H_8(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Fällt in weissen, schwerlöslichen Nadeln, in der lufttrockenen Substanz

	Gefunden	Berechnet
Ba	24.84 pCt.	25.13 pCt.,
H_2O	13.08 -	13.21 -

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ba	28.61 pCt.	28.96 pCt.;

Das Bariumsalz der *β*-Säure ist leichter löslich.

Die Kalischmelze dieser Sulfosäuren verlangt eine ziemlich hohe Temperatur. Bei ungenügendem Schmelzen bildet sich ein zwar durch Säuren fällbares aber beim Auswaschen wieder in Lösung gehendes Zwischenprodukt $C_{14}H_8\langle^{OH}_{SO_3H}$.

Seine Bildung vermeidet man, wenn man die fünffache Menge des Natriumsalzes an Kali anwendet, und die Schmelze bis zur Wiederverflüssigung der dickgewordenen Masse erhitzt. Obwohl sie hierbei fast schwarz wird, findet keine Verkohlung statt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze nicht in Wasser gelöst sondern in der Silberschale mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Das Dioxyanthracen scheidet sich dabei in schweren, hellgelben Flocken reichlich aus.

α-Dioxyanthracen, Chrysazol[1]) $C_{14}H_8(OH)_2$. Man kann es aus einem kochenden Gemisch von Eisessig und Alkohol durch Wasserzusatz oder auch so krystallisirt erhalten, dass man es kalt in Alkohol löst und durch Wasserzusatz fällt. Ersterenfalls erhält man es in Blättern, im letzteren Fall in flimmernden, gelben Nädelchen.

	Gefunden	Berechnet
C	80.24 pCt.	80.00 pCt.
H	4.90 -	4.76 - .

Der Schmelzpunkt der Substanz ist, da sie sich unterhalb desselben bei etwa 220° zersetzt, nicht bestimmbar. Sie ist zum Unterschied von allen andern Anthracenverbindungen ungemein leicht in

---

[1]) Zur Unterscheidung der zahlreichen in Aussicht stehenden Bioxanthracene schlage ich vor, sie nach den Bioxanthrachinonen gleicher Hydroxylstellung, in welche sie sich leicht überführen lassen, unter Anfügung der Endsilbe „ol" zu benennen. Das zum Anthrarufin führende Dioxyanthracen nenne ich daher Rufol, das zur Anthraflavinsäure führende Flavol, indem hier auch die Vorsilben „anthra" entbehrlich sind.

kaltem Alkohol löslich, die gelben Lösungen fluoresciren aufs Lebhafteste blau. Trocken ist die Substanz geschmacklos, ihre alkoholische Lösung verursacht Brennen auf der Zunge.

Die Eigenschaften des Chrysazols stimmen mit dem Charakter eines wahren Phenols der Anthracenreihe gut überein. Alkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe, die Carbonate etwas in der Kälte, vollkommen erst beim Erwärmen. Warme alkalische Lösungen werden an der Luft durch Oxydation grün, und setzen allmälig schwarze Häute ab. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid oder Bromwasser eine schön blaugrüne Farbreaction, Wasser fällt dann grüne Flocken. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizuckerlösung einen orangefarbenen Niederschlag.

Die Eigenschaften des Rufols sind denen des Chrysazols sehr ähnlich.

Diacetylchrysazol $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Es lässt sich sehr leicht nach der früher von mir vorgeschlagenen Acetylirungsmethode mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid darstellen. Aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen oder Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	73.43 pCt.	73.46 pCt.
H	4.96 -	4.76 - .

Es schmilzt bei 184°, das isomere Acetylrufol bei 197—199°.

Diacetylchrysazin $C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Die Oxydation des Diacetylchrysazols verläuft nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2 + O_3 = H_2O + C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2.$$

Zur Oxydation wendet man Chromsäure (das 1—1½ fache Gewicht) in Eisessig an, darf jedoch nicht ganz zum Sieden steigen, weil sich sonst die Acetylgruppen z. Th. mit abspalten. Die Acetylverbindung bildet aus Eisessig oder Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt gelbe Nadeln oder heller gelbe, äusserst dünne und langgestreckte Blättchen vom Schmelzpunkt 227—232°. Sie gleichen völlig den direkt mit ihnen verglichenen des Diacetylchrysazins aus Chrysamminsäure.

	Gefunden	Berechnet
C	66.74 pCt.	66.66 pCt.
H	3.84 -	3.70 - .

Chrysazin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Wird aus der letzteren Verbindung durch Kochen mit Kali und Fällen der gelbrothen Flüssigkeit mit Säure in braunen Flocken gewonnen, die ziemlich gut in rothen Nadeln sublimiren. Aus Alkohol erhält man diese in prächtig gelbrothen Nadeln oder in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 191—192°.

	Gefunden	Berechnet
C	69.43 pCt.	70.00 pCt.
H	3.49 -	3.39 - .

Alkalien lösen es mit gelbrother Farbe, Carbonatlösungen nur beim Erwärmen, das Kalk-, Barium- und Bleisalz sind unlöslich. Die gelbrothe Lösung in conc. Schwefelsäure zeigt zwei verwaschene Absorptionstreifen, im Grün und zwischen Grün und Blau. Spektroskopisch kann man daher Chrysazin und Anthrarufin, welches einen sehr scharfen Streifen im Gelb zeigt, gut unterscheiden.

Unterschiede mit dem früher von mir[1]) und Giesel aus Aloe-Chrysamminsäure dargestellten Chrysazin wurden auch beim directen Vergleich beider Verbindungen nicht aufgefunden; um aber bei der hier schon sehr zugespitzten Isomerie nicht fehl zu gehen, hielt ich es für angezeigt, wie früher das Chrysazin (aus Chrysamminsäure), so jetzt das Chrysazin (aus Anthracensulfosäure) in Chrysamminsäure überzuführen und die sehr charakteristischen Salze der Letzteren zum Vergleich zu benutzen.

Die Darstellung der Chrysamminsäure aus Chrysazin (aus Anthracensulfosäure) wurde wie früher von mir angegeben bewirkt. Beim Umkrystallisiren des gelben Niederschlags aus rauchender Salpetersäure wurden die wohlbekannten, stark glänzenden, unter dem Mikroskop charakteristischen, klinorhombischen Prismen erhalten. Nach Hrn. Prof. Hirschwald's Mittheilung ist die krystallographische Uebereinstimmung zweifellos.

Für die chrysamminsauren Salze haben Giesel und ich zum Theil von Mulder's Angaben abweichende Krystallwassergehalte gefunden. Es bot sich daher die willkommene Gelegenheit, sowohl unsere früheren Krystallwasserbestimmungen zu bestätigen als auch in dieser Weise das Chrysazin aus Anthracensulfosäure mit dem früher aus Chrysamminsäure dargestellten noch näher zu identificiren. Ich bin dabei zu die früheren Beobachtungen durchweg bestätigenden Resultaten gelangt.

Tetranitrochrysazinkalium (aus Anthracensulfosäure),

$$C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2.$$

Das Salz gleicht ganz dem bekannten chrysamminsauren Kali. Lufttrocken ist es wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
K	15.64 pCt.	15.73 pCt.

Dasselbe haben wir früher für chrysamminsaures Kali, welchem Mulder 3 Mol. Wasser zuschreibt, gefunden.

Tetranitrochrysazinmagnesium, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 5H_2O$, prachtvoll roth-gold glänzende, äusserst dünne Krystallblättchen. Unter dem Mikroskop zeigten sie genau die Formen des (Aloe) chrysamminsauren Salzes.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	17.09 pCt.	16.91 pCt.,

[1]) Annalen d. Chemie, Bd. 183, S. 194.

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Mg	5.41 pCt.	5.42 pCt.

Denselben Krystallwassergehalt fanden wir früher, Mulder 6 Mol.

In Folge der so nachgewiesenen Identität des aus Anthracensulfosäure dargestellten Chrysazins mit dem früher bekannten gehört nun auch die Chrysamminsäure zu den synthetisch vollkommen darstellbaren Verbindungen.

Zur Kenntniss des isomeren Anthrarufins schien es geeignet auch bei diesem die Nitroverbindung zu untersuchen.

Anthrarufin liefert mit rauchender Salpetersäure gekocht eine Nitroverbindung, welche der Chrysamminsäure sehr ähnlich ist. Sie ist aber in rauchender Salpetersäure viel weniger löslich und krystallisirt daraus in gelben, äusserst kleinen Blättchen, welche unter dem Mikroskop sehr scharf die Form rhombischer Platten, und ohne die Abstumpfungsflächen zeigen, welche für die Chrysamminsäure charakteristisch sind. Auch die Salze gleichen den chrysamminsauren sehr, zeigen aber andern Krystallwassergehalt.

Tetranitroanthrarufinkalium, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2 + H_2O$, krystallisirt in braunen, metallglänzenden, schwerlöslichen, mikroskopischen Säulchen.

	Gefunden		Berechnet
H_2O	3.48	3.81 pCt.	3.50 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
K	16.05 pCt.	15.73 pCt.

Tetranitroanthrarufinmagnesium,

$$C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 6H_2O,$$

grüne, metallglänzende, schwerlösliche Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	18.84 pCt.	19.63 pCt.;

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Mg	5.34 pCt.	5.45 pCt.

Tetranitroanthrarufinnatrium, $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Na_2 + 4H_2O$, schöne, dunkelgrün kantharidenglänzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.26 pCt.	13.42 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	9.88 pCt.	9.92 pCt.

51. C. Liebermann: Ueber die Reduction von Anthrachinonsulfosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Januar vom Verfasser.)

Um im Anschluss an die vorstehende Arbeit zu einer Anthracenmonosulfosäure zu gelangen habe ich versucht die Reduction der Anthrachinonsulfosäuren zu bewerkstelligen. Dieser Weg ist weniger umständlich als es auf den ersten Blick scheint, da in der Alizarintechnik behufs Erzielung reiner Farbstoffe eine Trennung der Sulfosäuren stattfindet, wobei eine zum Oxyanthrachinon und Alizarin führende Mono- und zwei zu den Purpurinen führende Disulfosäuren unterschieden werden. Die Reinheit der industriell gewonnenen Monosulfosäure hat mich in Erstaunen gesetzt; durch zweimaliges Auflösen des technisch dargestellten Natronsalzes in kochendem Wasser und Fällen mit Alkohol konnte dasselbe analysenrein erhalten werden.

Anthrachinonmonosulfosaures Natron[1]) $C_{14}H_7O_2(SO_3Na) + H_2O$. In kaltem Wasser wenig lösliche, weisse Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.94 pCt.	5.49 pCt.
Na	7.28 -	7.01 - .

Anthrachinonmonosulfosaurer Baryt $(C_{14}H_7O_2.SO_3)_2Ba + H_2O$. Fällt durch Chlorbarium aus der Lösung des Natronsalzes in unlöslichen Flocken, die aus sehr kleinen Blättchen bestehen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.53 pCt.	2.47 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ba	19.04 pCt.	19.03 pCt.

Das Bariumsalz ist sehr schwer, das Kalksalz leichter löslich.

Anthrachinonmonosulfosaurer Kalk $(C_{14}H_7O_2.SO_3)_2Ca + 2H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.82 pCt.	5.54 pCt.,

im wasserfreien Salz

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.51 pCt.	6.51 pCt.

Kocht man Anthrachinonmonosulfosaures Natron in der früher von mir angegebenen Weise mit Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) und rothem Phosphor einige Stunden am aufsteigenden Kühler, so wird es reducirt. Das Reductionsprodukt ist eine Sulfosäure, deren Natriumsalz man leicht in der Weise gewinnt, dass man die Masse verdünnt, kochend vom Phosphor abfiltrirt und die Jodwasserstoff-

[1]) Diese Salzreihe beschreibe ich hier nur soweit, als es die Beläge erfordern, da eine Bearbeitung derselben von anderer Seite in Aussicht steht.

säure solange abdestillirt, bis der Rückstand beim Erkalten erstarrt. Von den Säuren des Phosphors und der Jodwasserstoffsäure ist die Trennung sehr leicht durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Fällen der wässrigen Lösung mit Koch- oder Glaubersalzlösung zu bewerkstelligen. Sehr auffällig ist es, dass man trotz der Anwesenheit der Jodwasserstoffsäure das Natronsalz erhält, dessen Säure demnach den Mineralsäuren an Stärke nahe steht.

Anthracenhydrürmonosulfosaures Natron $C_{14}H_{11}SO_3Na + \frac{1}{2} H_2O$. Das in kaltem Wasser mässig lösliche Salz krystallisirt in prachtvollen, zolllangen asbestartigen Nadeln, welche so voluminös sich ausscheiden, dass das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, der das Wasser schwammartig aufgesaugt enthält. Exsiccatortrocken verlor das Salz 3.87 und 3.90 pCt. H_2O, ber. 3.09 pCt. H_2O[1]). Die bei 180° getrocknete Substanz ergab 8.20 und 8.39 pCt. Na, 60.14 pCt. C, 3.92 pCt. H und 11.17 pCt. S; ber. 8.15 pCt. Na, 59.58 pCt. C, 3.90 pCt. H und 11.35 pCt. S. Das Natriumsalz riecht nach Anthracenbihydrür. Mit Baryt-, Blei- und Kalksalzen giebt es unlösliche, weisse Niederschläge, das Silbersalz ist löslich.

Anthracenhydrürmonosulfosaurer Baryt, $(C_{14}H_{11}SO_3)_2Ba$ (bei 180° getrocknet).

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.08 pCt.	20.91 pCt.

Anthracenhydrürmonosulfosaurer Kalk $(C_{14}H_{11}SO_3)_2Ca$ (bei 180° getrocknet).

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.14 pCt.	7.16 pCt.

Leider traf die Erwartung, durch Verschmelzen dieser Sulfosäuren mit Kali das Monooxyanthracen zu erhalten, nicht zu, da die Substanz sich in der Kalischmelze unter Entwickelung von Anthracen und Anthracenbihydrür zersetzte.

Um die Hydrürwasserstoffe, welche dieses Verhalten veranlassen mussten, zu entfernen, wurde die Substanz kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei wurde allerdings eine neue, verschmelzbare Sulfosäure erhalten. Indess hatte die Schwefelsäure gleichzeitig eine Sulfurylgruppe eingeführt, und eine Anthracendisulfosäure erzeugt. Ich habe diese Anthracendisulfosäure weiter in der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenenArt umgewandelt. Ohne auf die auch hier in gleicher Weise entstehenden, aber noch nicht genügend untersuchten Zwischenprodukte einzugehen, sei nur noch erwähnt, dass als Endprodukt wieder ein Oxyanthrachinon, wie es scheint ein Gemisch von Anthra- und Isoanthraflavinsäure erhalten wurden, deren Entstehung übrigens leicht verständlich ist. Ich werde den Gegenstand weiter verfolgen.

[1]) Der Wassergehalt kann daher noch nicht als ganz sicher angesehen werden.

52. F. Urech: Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Isobutylaldehyd.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, aus Isobutylaldehyd kohlenstoffreichere Verbindungen herzustellen, habe ich Kaliumcarbonat angewendet, dessen Einwirkung auf Valeraldehyd C. Hell zuerst beobachtet und eingehender mit Gäss untersucht hat (diese Berichte VIII, 369). Der Isobutylaldehyd wurde durch Oxydation von reinem Isobutylalkohol aus der Fabrik von Kahlbaum mit verdünntem Chromsäuregemisch dargestellt. Wie Krämer constatirt hat (diese Berichte VII, 252), entsteht hierbei auch Aceton. Sowohl von letzterem als auch von Isobutylaldehyd erhält man grössere Mengen, wenn sie während des Oxydationsvorganges durch rasche Destillation dem Oxydationsherd entzogen werden. Ich unterlasse es, hier ausführlich mein Oxydationsverfahren, sowie die Behandlung der zwei Oxydationsdestillatschichten zu beschreiben. Aus letzteren wurde durch Abdestilliren auf dem Wasserbade ein aceton- und isobutylaldehydhaltiges Gemisch erhalten, und mit einem Theil davon der Versuch gemacht, das Aceton mittelst Wasser grösstentheils zu entfernen, was auch soweit gelang, dass eine Probe des bei 65° übergegangenen Destillats des methodisch gewaschenen Isobutylaldehyds, mit etwa 0.01 Vol. conc. Schwefelsäure gemischt, auf offenem Uhrglas in kurzer Zeit Paraisobutylaldehyd gab, während letzterer aus obigem Gemisch so leicht nicht erhalten wurde. Es gehen allerdings auch erhebliche Mengen Isobutylaldehyd mit dem wässrigen Aceton in Lösung. Ein ganz acetonfreier Isobutylaldehyd wurde indessen nicht erhalten, für den vorliegenden Zweck war es aber auch nicht erforderlich, denn eine Einwirkung von Kaliumcarbonat findet innerhalb der Temperaturgrenzen und der Zeitdauer, wie sie hier innegehalten wurden, nur auf den Isobutylaldehyd, nicht auf Aceton statt.

Wie Hell u. Gäss beim Valeraldehyd feststellten, entsteht auch aus Isobutylaldehyd beim Zusammenstehen mit Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur eine zähflüssige, in Wasser wenig lösliche Verbindung, die von unverändertem Isobutylaldehyd mittelst Luftpumpe, von Aceton auch mittelst Wasser vollkommen gereinigt werden kann. Zum Theil spaltet sie sich, für sich der Destillation unterworfen, in Isobutylaldehyd, zum Theil entstehen unter Wasseraustritt Condensationsprodukte, der Siedepunkt des niedrigst Siedenden ist aber etwa noch doppelt so hoch als der des Isobutylaldehyds und des Acetons, eine Reindarstellung des ersteren mittelst fractionirter Destillation demnach schnell ausführbar. Auf alle Fälle erhielt man auf diesem Wege einen absolut acetonfreien Isobutylaldehyd. Mit Wasserdämpfen destillirt, geht dieser zähflüssige Körper unverändert über, seine nähere Bestimmung werde ich erst noch vornehmen. Die Uebereinstimmung in dem Verhalten von

Kaliumcarbonat gegen Isobutylaldehyd mit dem gegen Valeraldehyd bei gewöhnlicher Temperatur liess auch für die Einwirkung bei höherer Temperatur analoges Verhalten voraussetzen. Demgemäss sollten sich zwei Moleküle unter Austritt eines Wassermoleküls zu einem sog. Condensationsprodukt von der Formel $C_8H_{14}O$ vereinigen, dessen Siedepunkt, da der des von Hell und Gäss erhaltenen Homologen. $C_{10}H_{18}O$, bei 187—191° liegt, zwischen 150° und 160° liegen dürfte.

Bei Behandlung von Aceton und vielleicht auch noch etwas isobutylalkoholhaltigem Isobutylaldehyd mit Kaliumcarbonat im siedenden Wasserbad entstanden höher siedende, leichtflüssige, angenehm esterähnlich riechende Verbindungen, welche sich durch weitläufige fractionirte Destillation in solche unterhalb 120°, in solche der Hauptmenge nach um 150° herum und solche über 170° siedende trennen liessen. Es liess sich ein zwischen 153° und 155° siedendes Produkt in grösserer Menge ansammeln, doch trat gegen das Ende jeder neuen Destillation desselben wieder gelbgefärbtes höher Siedendes auf, sei es, dass ersteres noch anfänglich davon enthielt oder, was mir wahrscheinlicher, sich nicht unverändert vollständig destilliren liess. Die Analysen einer farblosen, bei 154° aufgefangenen Probe wiesen auf die Vereinigung dreier Moleküle Isobutylaldehyd unter Austritt eines Wassermoleküls hin, da sie zu der Formel $C_{12}H_{22}O_2$ stimmten. Diese in Wasser kaum lösliche Verbindung ist nicht etwa durch einmalige Anhydrisirung des Paraisobutylaldehyds entstanden. Paraisobutylaldehyd, der aus einfachem Isobutylaldehyd so leicht mittelst wenig conc. Schwefelsäure entsteht, bildet sich nicht, wie besonders constatirt wurde, bei Anwendung von Kaliumcarbonat und verhält sich auch gegen letzteres selbst beim Erhitzen gegen 200° in zugeschmolzenem Glasrohr sehr resistent. Es liegt mir noch ob, nachzuweisen, ob die Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ aus dem beschriebenen, bei gewöhnlicher Temperatur sich bildenden, zähflüssigen Körper durch Anhydrisirung entsteht.

Die Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ wurde Oxydationsversuchen mit sehr verdünntem Chromsäuregemisch unterworfen. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie nicht davon angegriffen, hingegen beim Kochen; es entwickelt sich etwas Kohlensäure. Nach vollständiger Reduction des Chromsäuregemisches wurde die wässerige Flüssigkeit von noch Unangegriffenem getrennt und destillirt. Das Destillat war stark sauer und roch nach Isobuttersäure. Die auf demselben schwimmenden, braunen Tröpfchen wurden abgehoben; sie haben einen eigenthümlichen Geruch; mit Brom zusammengebracht, entstanden weisse Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 70° lag. Der geringen Menge wegen konnte nur eine Brombestimmung, die 55 pCt. ergab, vorgenommen werden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkte die Silberlösung stark bromentziehend. Aus dem obigen, isobuttersäurehaltigen, wässerigen Destillat wurden Silbersalze gefällt mit deren Bestimmung sowie der Neudar-

stellung des Condensationsproduktes aus reinem Isobutylaldehyd zur Gewinnung grösserer Mengen seiner Oxydationsprodukte ich eben beschäftigt bin.

Stuttgart, Polytechnisches Laboratorium, 20. Januar 1879.

---

53. Carl Hell und Paul Schoop: Ueber Dibromcaprinsäure.

(Eingegangen am 31. December.)

Gelegentlich einer in Gemeinschaft mit Hrn. Medinger veröffentlichten Untersuchung über „Oxydation der Säuren des Rohpetroleums"[1]) hatte der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass die bei der Oxydation des condensirten Valeraldehyds entstehende, und in ihrer Zusammensetzung der Petroleumsäure nahekommende Säure $C_{10}H_{18}O_2$ von dieser sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass sie mit Brom ein krystallisirbares Additionsprodukt giebt. Herr Gäss[2]), welcher die Condensationsprodukte des Valeraldehyds genauer untersucht hatte, befand sich damals nicht im Besitz einer genügenden Menge der erwähnten Säure, um die Eigenschaften und Zusammensetzung ihres Bromadditionsprodukts genauer festzustellen. Bei der grossen Wichtigkeit welche die genauere Kenntniss desselben für die Beurtheilung der Constitution des condensirten Valeraldehyds und der daraus gebildeten Säure besitzt, schien es uns wünschenswerth, dasselbe in grösserer Menge darzustellen und so die noch fehlende Lücke auszufüllen. Zur Herstellung der als Ausgangspunkt dienenden Säure $C_{10}H_{18}O_2$, die man vielleicht passend — um ihre Abstammung aus Amylaldedyd anzudeuten — als Amydecylensäure bezeichnet, verfuhren wir, wie früher angegeben; nur in Beziehung auf die Reinigung der Säure haben wir uns eines modificirten Verfahrens bedient. Statt die aus dem Oxydationsprodukte des condensirten Valeraldehyds abgeschiedene, rohe Säure durch öfters wiederholte und stets mit Verlust verbundene Fractionirung zu reinigen, haben wir die durch einmalige Rectification erhaltene Säure vom Siedepunkt 235—245° in das Kalk-Salz verwandelt und dieses aus Alkohol umkrystallisirt.

Das so erhaltene Calciumsalz bildet farblose, glänzende Nädelchen oder Blättchen, welche beim Reiben in der Achatschale stark elektrisch werden. Es verlor beim Trocknen zwischen 105—110° 2.9 pCt., der Calciumgehalt wurde zu 9.95 pCt. bestimmt. Die Formel $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 2.4 pCt. H_2O und 10.2 pCt. Ca. Es ist fast unlöslich in Wasser und wird getrocknet von demselben gar nicht mehr benetzt, was bei der Abscheidung der freien Säure

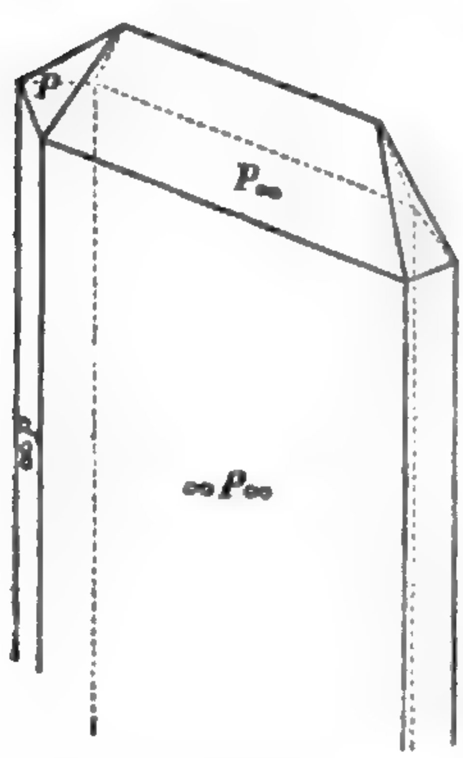
---

[1]) Diese Berichte X, 451.

[2]) Inauguraldissertation, Freiburg 1876.

durch Salzsäure hinderlich ist. Auf Zusatz von etwas Aether geht jedoch die Zersetzung des Salzes rasch von Statten. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Säure war ein fast farbloses, schwach riechendes Oel. Sie verband sich in der Kälte mit Brom unter merkbarer Wärmeentwickelung so vollständig zu einer schwach röthlich gefärbten Krystallmasse, dass selbst beim Pressen zwischen Filtrirpapier keine flüssigen Produkte an dasselbe abgegeben wurden. Bromwasserstoff trat, wenn man für gute Abkühlung Sorge trug, nur in höchst unbedeutender Menge auf. Durch Umkrystallisiren aus Benzol lässt sich der Körper in vollkommen farblosen, zum Theil mit gut ausgebildeten Flächen versehenen Krystallen erhalten.

Es empfiehlt sich, diesen etwas umständlichen Weg einzuschlagen, da erstens die Ausbeute an reiner Säure eine grössere ist, zweitens, wenn das Brom nicht auf ganz reine Säure einwirkt, leicht lebhaftere Bromwasserstoffentwickelung eintritt und ein dunkleres Produkt erhalten wird. Mit Hülfe des Benzols als Lösungsmittel gelingt es zwar auch, was bei Anwendung von Alkohol oder Aether vergeblich versucht wurde, aus solchen oft ganz dunkelbraun gefärbten Produkten farblose Krystalle darzustellen, aber immerhin wird die zuerst angegebene Methode vorzuziehen sein.



Die Dibromcaprinsäure, $C_{10}H_{18}Br_2O_2$, bildet stark glasglänzende Prismen, dem monoklinen System angehörend, von nebenstehender Form mit den

Combinationen:

$P, \infty P \infty, mP\infty, P.$

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135° (uncorr.). In kleiner Menge lässt sie sich unzersetzt sublimiren, in grösserer tritt jedoch Schwärzung und Bromwasserstoffentwicklung ein, so dass sich der Siedepunkt nicht feststellen lässt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}Br_2O_2$
C	36.7 pCt.	36.36 pCt.
H	5.6 -	5.45 -
Br	47.3 -	48.48 - .

In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, beim Kochen damit findet Zersetzung statt, und mit den Wasserdämpfen geht ein neutrales, in Wasser untersinkendes, bromhaltiges Oel von sehr angenehmem, gleichzeitig an Pfeffermünze und Amylverbindungen erinnernden Geruch und nicht brennenden Geschmack über. Dieselbe Zersetzung findet, wie es scheint, auch durch Alkalien und Ammoniak statt, wenigstens gelang es uns in allen Fällen das Auftreten dieses wohl-

riechenden, bromhaltigen Körpers zu constatiren. Um über diese eigenthümliche Zersetzung weiteren Aufschluss zu erhalten, haben wir gewogene Mengen reiner Dibromcaprinsäure mit überschüssiger verdünnter Natronlauge (I), Barytwasser (II) und Ammoniak (III) in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit im Wasserbad erhitzt. Die nach Entfernung des bromhaltigen Oels durch Fällen mit Silbernitrat ermittelte Menge ausgetretenen Bromwasserstoffs resp. Brommetalls betrug bei I 43.6 pCt. Br, bei II 33.2 pCt. Br, bei III 41.0 pCt. Br.

Da der Gesammtbromgehalt der Dibromcaprinsäure 48.5 pCt. beträgt, so geht daraus hervor, dass bei Anwendung von Natronlauge und Ammoniak die Entbromung eine nahezu vollständige ist, während durch Barytwasser nur etwa ¾ des in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Broms herausgenommen werden. Mit diesem Ergebniss der Bromwasserstoffermittelung stimmt auch die Thatsache überein, dass die Menge des durch Barytwasser erhaltenen, wohlriechenden Oels eine ungleich grössere war, als in den beiden andern Fällen.

Die Natur dieses bromhaltigen Zersetzungsprodukts näher zu charakterisiren, ist uns bis jetzt noch nicht möglich gewesen, da die im Ganzen erhaltene Menge nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums nur wenige Decigramme betrug, welche gerade zu einer Brombestimmung hinreichten. Dieselbe ergab:

34.6 pCt. Br.

Ueber die Zersetzungsprodukte der durch Bromaddition zu ungesättigten Oelsäuren entstehenden, zweifach gebromten Fettsäuren unter dem Einfluss des Wassers und der Alkalien liegen bis jetzt nur wenig bestimmte Angaben vor.

Die meisten der auf diesem Gebiete thätig gewesenen Autoren[1]) begnügen sich damit, auf die Zersetzbarkeit der Dibromsäuren beim Kochen mit Wasser oder Alkalien hinzuweisen, ohne jedoch über die entstandenen Produkte mehr als Vermuthungen zu äussern. Dass der Vorgang bei Anwendung von Barytwasser oder verdünnter Natronlauge ein anderer sein wird, als ihn Tollens und Wagner[2]) bei der Spaltung der Dibrompropionsäure durch alkoholisches Kali beobachteten, liegt auf der Hand und findet auch in der Menge des ausgetretenen Broms und dem Auftreten eines nicht sauren Oels einen thatsächlichen Beleg. Am ehesten scheint die Zersetzung der Dibromcaprinsäure mit derjenigen übereinzustimmen, wie sie von Jaffe[3]) für

[1]) Körner, Dibrombuttersäure, Ann. Chem. 137, 234; Wichelhaus, Dibrompropionsäure und Barytwasser, Jahresbericht 1867, 408; Stahl, Dibromcapronsäure Inauguraldissertation Tübingen.

[2]) Diese Berichte VI, 542.

[3]) Ann. Chem. 135, 302.

die Dibromvaleriansäure (Angelikasäuredibromid) angegeben ist, und die sich durch die Gleichung

$$\underset{\text{Dibromvaleriansäure}}{C_5H_8Br_2O_2} = \underset{\text{Monobrombutylen}}{C_4H_7Br} + HBr + CO_2$$

wiedergeben lässt.

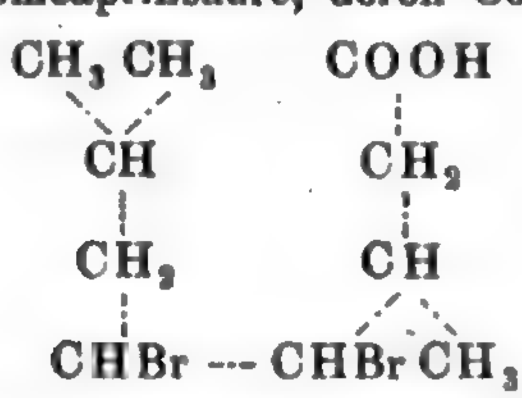
Danach müsste unsere Dibromcaprinsäure entspechend der Gleichung

$$C_{10}H_{18}Br_2O_2 = C_9H_{17}Br + HBr + CO_2$$

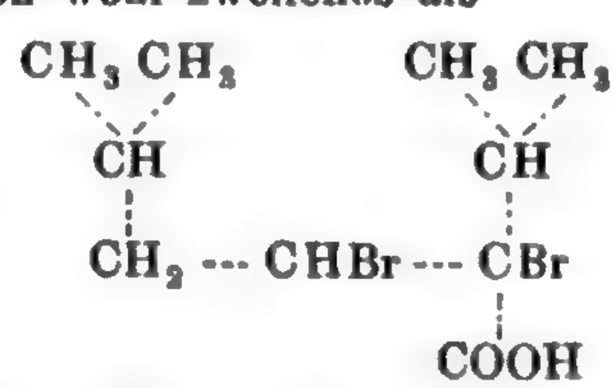
Monobromnonylen und Kohlensäure resp. kohlensaures Salz ergeben, und das beobachtete, bromhaltige Oel müsste die Zusammensetzung des Monobromnonylens besitzen. Dies ist nun allerdings der Fall. Wie oben angegeben, wurde der Bromgehalt desselben zu 34.6 pCt. bestimmt, während die Formel $C_9H_{17}Br$ 39.0 pCt. verlangt. Wir sind zwar geneigt, dieser Differenz nur untergeordnete Bedeutung beizulegen, da ja immerhin keine einheitliche Substanz sondern ein Gemenge vorliegen konnte, wovon wir uns wegen der so ausserordentlich geringen Quantität nicht zu überzeugen vermochten. Gewichtiger jedoch als diese Nichtübereinstimmung im gefundenen und berechneten Bromgehalt scheint uns gegen die oben angenommene Zersetzungsgleichung der Umstand zu sprechen, dass es uns niemals gelang, das Auftreten von Kohlensäure zu beobachten. Weder beim Kochen mit reinem Wasser, noch beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr, konnte Kohlensäure oder Bariumcarbonat wahrgenommen werden, obgleich wir Mengen von 0.6 bis 1.0g Dibromcaprinsäure zur Zersetzung anwendeten, und somit das Auftreten von Kohlensäure unmöglich übersehen werden konnte.

Dass besonders bei Anwendung von Natronlauge gleichzeitig noch ein anderer Zersetzungsvorgang, wobei hydroxylirte Säuren oder etwas Aehnliches gebildet worden, nebenhergeht, scheint uns ebenfalls, wenn man die Menge des ausgetretenen Broms berücksichtigt, erwiesen zu sein. Leider sind wir auch hier nicht im Stande gewesen, die gebildeten Produkte zu isoliren und ihre Zusammensetzung festzustellen.

Ein anschauliches Bild über die eigenthümliche Zersetzung der Dibromcaprinsäure, deren Constitution wohl zweifellos als



oder



angenommen werden muss, gewähren auch unsere Versuche nicht. Es sind dazu vor allen Dingen grössere Mengen von Material erforderlich. Ueberhaupt erscheint es uns zweckmässig, diese Zersetzungs-

erscheinungen zunächst an einfacher zusammengesetzten Dibromsäuren genauer zu studiren, und wir beabsichtigen daher, in dieser Richtung einige orientirende Versuche zu unternehmen.

Stuttgart, chem. Laborat. des Polytechnicums, Januar 1879.

54. J. W. Brühl: Ueber die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere.

(Eingegangen am 24. Januar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den letzten Jahren sind zur Vervollkommnung keines analytischen Hilfsmittels so vielseitige und, man kann sagen, so erfolgreiche Versuche angestellt worden, als zur Ausbildung des Verfahrens der Dampfdichtebestimmung. — Namentlich werden die so genial erdachten und einfachen Methoden des Hrn. Victor Meyer sich ohne Zweifel raschen Eingang in die chemischen Laboratorien verschaffen. Dieselben sind in den meisten Fällen anwendbar, und wo es sich um die Ermittelung der specifischen Gewichte der Dämpfe sehr hoch siedender Körper handelt, werden sie das von Deville und Troost modificirte Dumas'sche Verfahren, welches bis dahin allein hier anwendbar war, gewiss verdrängen. Neben jenen jüngsten Concurrentinnen wird jedoch die ältere Gay-Lussac-Hofmann'sche Methode, welche heut allen Chemikern geläufig ist und es überdies ebenfalls gestattet die Dampfdichte ziemlich hoch siedender Körper zu bestimmen, im Gebrauch bleiben, zumal unter Umständen, bei welchen die Victor Meyer'schen Methoden überhaupt den Dienst versagen. Es sind das diejenigen Fälle, wo man es mit leicht dissociirbaren oder sonst zersetzlichen Körpern zu thun hat, und ein Verdampfen unter dem Luftdruck nicht ohne partielles Zerfallen der Substanzen bewirkt werden kann. In solchen, häufig genug vorkommenden Fällen wird man nach wie vor ausschliesslich zu der Bestimmung im Vacuum zurückgreifen müssen.

Demnach erschien es nicht ohne Interesse, zu ermitteln, bis zu welchen Grenzen diese Methode dann anwendbar sei.

In einer schon vor mehr als zwei Jahren in diesen Berichten [1]) erschienenen Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass es gelingt, durch dieses Verfahren bei 100° Substanzen, welche erst bei 250° sieden, in Gase zu verwandeln, und dass man durch Anwendung von Anilindampf als Erwärmungsmittel die Gasdichte von bis ca. 300° siedenden Körpern mit hinreichender Genauigkeit bestimmen kann. — Es blieb hiernach nur übrig zu ermitteln, ob es durch Anwendung höherer Temperaturen möglich sei, Substanzen in Dampfform zu ver-

[1]) Diese Berichte IX, 1368.

wandeln, deren Kochpunkt dem des Quecksilbers nahe kommt. — Ich habe schon vor längerer Zeit Versuche darüber angestellt, ob eine Erhöhung der Temperatur des Verdampfungsmittels den ungünstigen Umstand der Druckvermehrung im Barometerrohr aufzuwiegen vermag.

Was zunächst die Art der Erwärmung anbetrifft, so bediente ich mich hierzu des Dampfes des bei ca. 270° siedenden Amylsalicylats und des Methyldiphenylamins. Die meisten Versuche wurden mit dieser bei 290—295° siedenden Flüssigkeit, welche einen Handelsartikel bildet, ausgeführt. — Da ich mich aber weiter und hoher Glasröhren bediente, so zog ich es vor, den erwärmenden Dampf in alter Weise von oben eintreten zu lassen, weil es kaum anders möglich gewesen wäre in allen Theilen des Vacuums eine gleichmässige Temperatur zu erhalten. Das an beiden Seiten offene Umhüllungsrohr wurde durch im Folgenden näher beschriebene Metallstücke einerseits mit dem Kessel, andererseits mit dem Barometerrohr in Verbindung gebracht. Das Mantelrohr wurde ferner, um dem Zerspringen desselben und des eingeschlossenen Barometers bei dem plötzlichen Eintritt der heissen Dämpfe vorzubeugen und die Wärmeabgabe nach Aussen auf das möglichst geringste Maas zu reduciren, in seinem oberen, das Vacuum umhüllenden Theil mit einem Futteral aus Watte und Papier umgeben. In der That ist bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln ein Zerspringen der Glasrohre niemals vorgekommen, und die Wärmestrahlung blieb so gering, dass beim Circuliren des fast 300° heissen Dampfes im Innern des Mantelrohrs, die äussere Papierhülle, selbst nach ½ Stunde und länger andauerndem Erhitzen, nur schwach angewärmt wurde.

Die Bestimmung des Volumens der verdampften Substanz wurde in der in der citirten Abhandlung beschriebenen Weise vorgenommen.

Der Druck, B_0, wurde auf ebenfalls früher angegebenem Wege ermittelt. Das Barometerrohr wurde demnächst ohne die Substanz einzuführen erhitzt. Durch die Tension des Quecksilbers sank die Kuppe beim Erwärmen mit Methyldiphenylamin schon allein um ca. 200 mm. Nun wurde, ohne irgend etwas an dem Apparate zu ändern, die Substanz eingeführt und abermals erhitzt. Die Differenz der Höhen beider Barometersäulen giebt die Tension der verdampften Substanz an und zwar befreit von allen Fehlerquellen, welche durch Eliminirung der Spannkraft des Quecksilbers, sowie durch Reduction der ungleichmässig erwärmten Quecksilbersäule auf 0° auf dem Wege der Rechnung hier entstehen müssen.

Hr. A. W. Hofmann hat vor einiger Zeit[1]) ein sehr sinnreiches Verfahren angegeben, um die ungleichmässige Erwärmung der Quecksilbersäule unschädlich zu machen, indem er nach Beendigung des

---

[1]) Diese Berichte IX, 1304.

Versuches das offene Ende des Barometerrohrs durch eine Kautschukplatte abschliesst und nun das über die Wanne herausragende Quecksilber sich in seiner ganzen Ausdehnung auf die Temperatur der Umgebung abkühlen lässt. Arbeitet man bei niedrigen Temperaturen bis zu 100°, bei welchem die geringe Spannkraft des Quecksilbers nicht in Betracht kommt, so ist diese Art der Beobachtung gewiss recht bequem, wenn indessen bei hohen Temperaturen gearbeitet wird, so muss von dem Druck im Barometerrohr die beträchtliche Tension des Quecksilberdampfes in Abzug gebracht werden. Man muss hierzu aber die Temperatur der oberen Säule während der Erhitzung mit vollendeter Genauigkeit kennen. Die Fehlerquelle, welche dadurch entsteht, dass man diese Temperatur nicht mit Schärfe ermittelt, giebt sich schon beim Erwärmen mit Anilindampf in den Resultaten zu erkennen. Würde man, um einen eclatanten Fall zu wählen, bei Temperaturen arbeiten, welche zwischen 280—300° liegen, so würde, da hier im Mittel der Temperatursteigerung von 1° eine Tensionszunahme von ca. 5 mm entspricht, durch einen Fehler von 2° in der Bestimmung der Temperatur des Quecksilbers, welcher bei so hohen Wärmegraden leicht vorkommen kann, der in Berechnung gezogene Druck um 10 mm von der Wahrheit abweichen, ein Fehler, welcher jede Bestimmung der Dampfdichte hoch siedender Substanzen vollständig unmöglich macht.

Da nach meinem Verfahren das Barometerrohr einmal ohne und einmal mit Substanz erhitzt wird und in beiden mit demselben Verdampfungsmittel und mit gleicher Quantität desselben, so wird auch die Tension des Quecksilbers in beiden Fällen dieselbe sein, und die Differenz der Depressionen in beiden Theilen des Versuches stellt demnach den Druck dar, welchem die verdampfte Substanz selbst ansucht. Die Tension des Quecksilbers wird daher ohne Fehler eliminirt, gleichgiltig ob die Temperatur des Verdampfungsmittels und demnach der oberen Quecksilbersäule ganz genau oder nur annähernd bestimmt wurde, vorausgesetzt nur, dass sie bei beiden Beobachtungen gleich war.

Die Berechnung des Drucks geschieht nach der Hofmann'schen Methode durch den Ausdruck

$$B_0 = \frac{h}{1 + 0{,}000181\ \vartheta} - s_1,$$

wo h die Höhe der erkalteten Quecksilbersäule bezeichnet, ϑ die Temperatur der umgebenden Luft, s_1 die Spannkraft des Quecksilbers bei der Temperatur des Verdampfungsmittels, resp. der oberen Barometersäule. Nach meinem Verfahren ermittelt man den Druck durch die Gleichung

$$B_0 = \frac{b - b'}{1 + 0{,}000181\ t}.$$

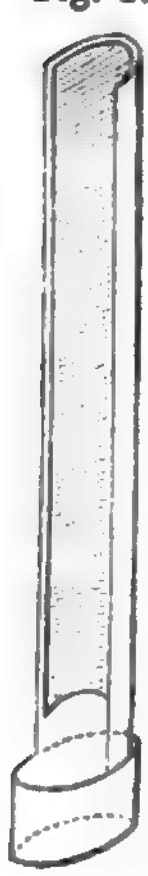
Eine fehlerhafte Beobachtung von t um mehrere Grade kommt daher hier gar nicht in Betracht, da diese Zahl mit dem kleinen Ausdruck 0,000181 multiplicirt wird. In der ersten Gleichung derselben wirft sich der ganze Fehler einer ungenauen Ermittelung von t auf den Ausdruck s_t, die Tension des Quecksilbers, welcher diesen Werth um 10 Einheiten und mehr verändern und daher die Bestimmung von B_0 ganz illusorisch machen kann.

Bei meinen hier zu erwähnenden Versuchen befand sich ein Thermometer in dem Dampfkessel, ein anderes im Innern des Mantelrohrs, mit dem Gefäss an der Ausflussöffnung. Trotz der hohen Temperatur von fast 300^0 gelang es durch den Schutz des Umhüllungsrohrs eine ganz gleichmässige Wärmevertheilung zu erzielen. Bei beiden Erhitzungen zeigten die Thermometer unter sich keine Differenzen.

Es wurde jedesmal so lange Dampf durchgeleitet, bis die Thermometer in beiden Theilen des Versuchs die gleiche Temperatur anzeigten und im Kühlgefäss ein gleiches Volumen des Destillats condensirt war. Da zugleich die Flamme unter dem Dampfkessel in beiden Fällen möglichst gleich hoch erhalten wurde, so war auch die Dauer der Erwärmung dieselbe, so dass angenommen werden konnte, dass die Temperatur der oberen Quecksilbersäule bei beiden Beobachtungen gleich hoch sei, wenn dieselbe vielleicht auch durch Wärmeleitung nach der Wanne um einige Grade hinter der Temperatur des Verdampfungsmittels zurükgeblieben sein sollte, da diese Wärmeleitung in beiden Theilen des Versuchs gleich gross sein musste.

Das Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen erheischte mehrere Abänderungen des sonst üblichen Apparats, deren zum Theil im vorhergehenden schon Erwähnung geschah. Da die getroffenen Einrichtungen sich auch für gewöhnliche Dampfdichtebestimmungen eignen und namentlich die Zerbrechlichkeit des Apparats vermindern, so mögen auch noch die übrigen Theile hier beschrieben werden.

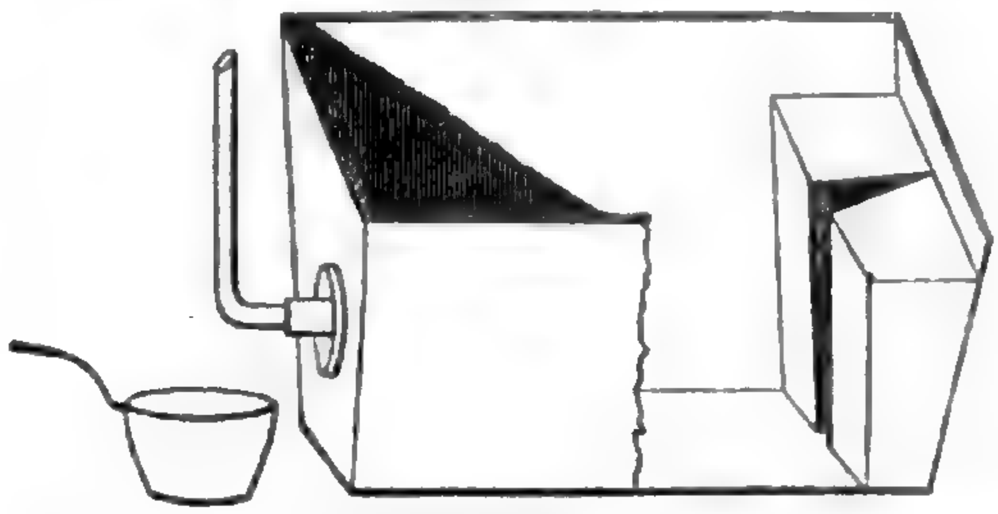
Fig. 1.



Um eine möglichst grosse Barometerleere zu gewinnen, bediente ich mich sehr weiter und hoher Glasröhren, von ca. 3 cm innerem Durchmesser und 1.5 m Länge. Begreiflicherweise ist es indessen gefährlich, ein so voluminöses Rohr, mit Quecksilber gefüllt, mit freier Hand in der Wanne umzukehren. Zu dem Zwecke stellt man dasselbe daher in eine ca. 1 m lange und 3—4 cm weite eiserne Rinne (Fig. 1), welche an der inneren Seite mit einem Tuchstreifen ausgekleidet ist und an dem einen Ende mit einem eimerförmigen Ansatz versehen ist, in welchen ein ausgehöhltes Stück Kork hineingedrückt wird. Die Oeffnung des Glasrohrs wird mit einem durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Man kann nun das Rohr sammt Rinne ganz gefahrlos umkehren und in die Wanne stellen.

Ich habe mir eine Wanne (Fig. 2) aus Gusseisen herstellen lassen, welche eine hohe und schmale Brücke mit keilförmigem Spalt enthält, auf die man zwei dicke Kautschukplatten mit Siegellack aufklebt. An der gegenüber liegenden Schmalseite ist ein Röhrchen zum Abfluss des überschüssigen Quecksilbers eingeschraubt. Da

Fig. 2.

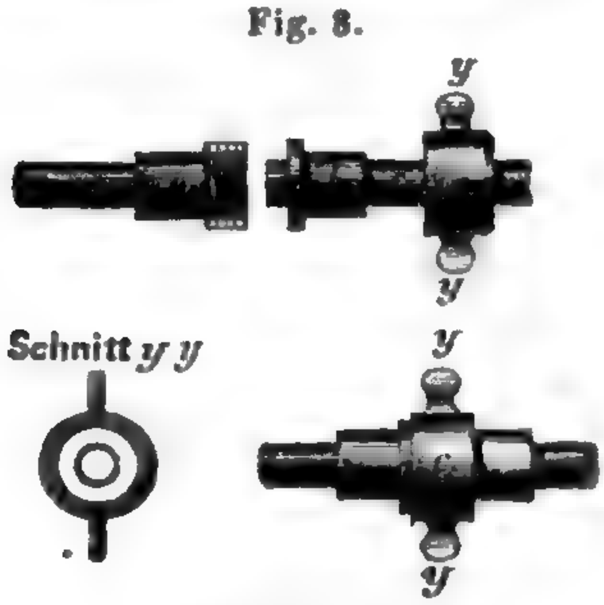


$^1/_4$ natürl. Grösse.

bei beiden Beobachtungen des Standes der Quecksilberkuppe das Niveau in der Wanne gleich hoch sein muss, so füllt man dieselbe soweit an, dass das Metall aus dem Seitenrohr eben auszufliessen beginnt.

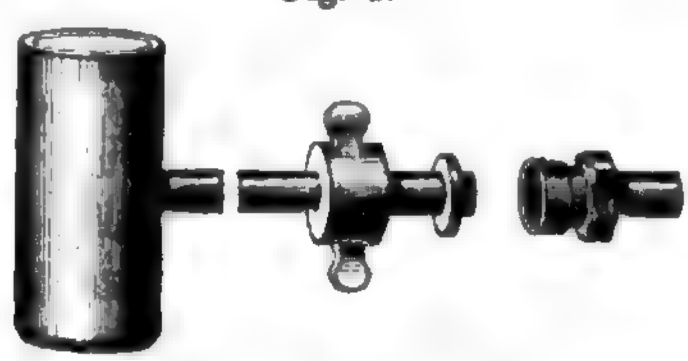
Das beiderseits offene Glasrohr, in welchem der erwärmende Dampf circulirt, wird an dem oberen Ende mit einem einfach durchbohrten Kork verschlossen, in den ein rechtwinklig gebogenes Messing-

Fig. 3.



$^1/_3$ natürl. Grösse.

Fig. 4.



$^1/_3$ natürl. Grösse.

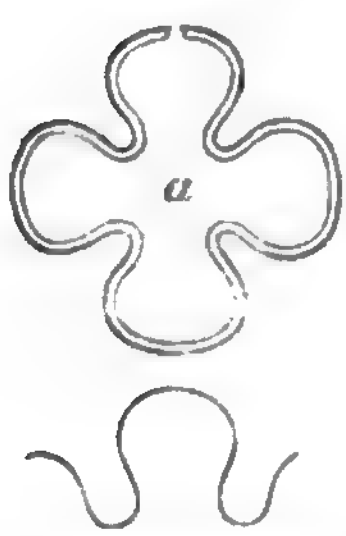
rohr einige Centimeter tief hineinragt. An dem horizontalen Arm desselben ist ein Ansatzstück (Fig. 3a) angelöthet, welches auf der Aussenseite einige Schraubenwindungen trägt und eine Büchse bildet in die ein Bleiring gelegt werden kann. In diesen wird durch die eiserne Schraubenmutter yy das andere Ansatzstücke b hineingepresst, welches mit dem in den Dampfkessel führenden rechtwinklig gebogenen Rohr verlöthet ist. Fig. 3b zeigt die beiden Theile mit einander luftdicht verbunden. Durch die Erhitzung dehnt sich die messingne Schraube bedeutend stärker aus, als die eiserne Mutter, so dass der

Schluss des Apparats um so vollkommener wird, je höher die Temperatur steigt.

Die Verbindung des Umhüllungsrohrs mit dem Barometer einerseits und dem Kühlgefäss andereseits geschieht auf ähnliche Weise. Zu dem Ende dient die cylindrische eiserne Hülle (Fig. 4), in die ein Seitenrohr eingeschraubt ist, auf welchem die aus demselben Metall hergestellte Schraubenmutter frei hingleiten kann. Das mit dem Kühlgefäss verlöthete Ansatzstück ist dagegen wieder aus Messing. Wendet man als Erwärmungsmittel Naphtalin an, so ist das Ansatzstück mit einem einfachen Kupferrohr verbunden, durch dessen Vorwärmung man das Erstarren des zuerst Uebergehenden verhindert. Die Hülse wird auf dem Barometer mit einem Kautschukring befestigt, ein zweiter auf den oberen Theil der Hülse gezogen und hier der Mantel aufgedrückt. Da nur der obere Rand der fest angepressten Kautschukringe mit dem Dampf in Berührung kommt, so leiden dieselben durch die Erhitzung wenig.

Fig. 5 verdeutlicht eine kleine Einrichtung, welche dazu dient das Barometer im Innern des Mantels senkrecht stehend zu erhalten. Es ist dies ein federnder Eisendraht, welcher zuerst in der Weise wie die dies Fig. 5a zeigt, gebogen wird, und dessen vier flügelförmige Stücke dann, wie in der Figur ungefähr veranschaulicht, heraufgedrückt werden.

Fig. 5.



$^1/_2$ natürl. Grösse.

Als Instrument zur Bestimmung des Druckes (sowie des Volumens) im Barometerrohr kann man sich eines nur etwa 10—20 cm langen, pendelartig aufgehängten Maassstabes bedienen, da es durch Auffüllen der Wanne bis zum Herausfliessen des Quecksilbers aus dem Ansatzrohr nicht nöthig ist, den Maassstab die Oberfläche des Metalls in der Wanne berühren zu lassen. Man braucht vielmehr nur den Abstand der Quecksilberkuppen bei der ersten und zweiten Erhitzung von der Marke auf dem Barometerrohr zu messen, um die Tension der vergasten Substanz und das Volumen zu erfahren.

Die Frage, deren Beantwortung mit Hilfe des hier beschriebenen Apparats erstrebt wurde, war nun die: Bis zu welchen Grenzen ist die Methode der Dampfdichtebestimmung im Barometerrohr anwendbar? Gelingt es durch Erhöhung der Temperatur des Verdampfungsmittels den ungünstigen Einfluss der gleichzeitigen Druckvermehrung so weit zu überwinden, dass es möglich wird, Substanzen zu vergasen, deren Siedepunkt dem des Quecksilbers nahe kommen?

Aus den Regnault'schen Tabellen ist es bekannt, dass die Spannkraft des Quecksilberdampfs, welche zwischen 0 und 200° sehr langsam wächst, von dieser Temperatur aufwärts in immer beschleunigter Weise zunimmt. So beträgt

bei der Temperatur	die Spannkraft
200°	19.9 mm
220	34.7
240	58.5
260	96.7
280	155.2
300	242.2.

Wendet man daher als Verdampfungsmittel statt Anilin eine viel höher siedende Substanz an, z. B. Amylbenzoat, Siedepunkt 260°, so wird der Druck, welchen der zu vergasende Körper überwinden muss, um das achtfache gesteigert (von 12 auf 96,7 mm).

Man weiss, dass eine Temperatursteigerung von 20—30° unter dem normalen Siedepunkt eines Stoffes genügt, um denselben unter gewöhnlichem Luftdruck in Gasform zu verwandeln. In der oben citirten Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass bei einer Quecksilbertension von 0.75 mm eine um 150° und bei 12 mm noch eine etwa 100° von dem normalen Siedepunkt entfernte Temperatur hinreicht, um die Vergasung der Substanzen zu bewirken. Ueber das Verhalten der Dämpfe bei Pressionen, welche zwischen diesen und der atmosphärischen liegen, ist bis dahin so gut wie nichts bekannt.

Eine grosse Reihe von Versuchen wurde angestellt, um bei verschiedenen Temperaturen, namentlich im Dampfe von Methyldiphenylamin, die Gasdichte von Diphenylamin, Anthracen, Anthrachinon und auch Alizarin, deren Siedepunkt dem des Quecksilbers nahe stehen, zu bestimmen. Alle diese Körper verdampfen bei 290 — 295° in grosser Menge, es gelingt jedoch nicht, diese Dämpfe in Gase zu verwandeln. Der von ihnen ausgeübte Druck ergiebt sich in allen Fällen weit niedriger, als er, dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz entsprechend, sein sollte.

So wurde z. B. in einem Raume von ca. 300 ccm die Dampfdichte des Phenanthrens, Siedep. 340°, wiederholt zu bestimmen versucht. In diesem Volumen verdampfen bei 290 — 295°, wie experimentell festgestellt wurde, etwa 250 mg dieses Körpers. Es gelang jedoch nicht, 25 mg in den Gaszustand überzuführen.

300 ccm vermögen bei derselben Temperatur gegen 400 mg dampfförmigen Diphenylamins, Siedep. 310°, aufzunehmen. 25 mg, also $\frac{1}{16}$ der obigen Menge, kommen trotzdem nicht zum Vergasen.

Aehnlich verhalten sich Anthracen, Anthrachinon und Alizarin.

Interessant war besonders eine Reihe von Versuchen, welche mit Cumarin angestellt wurde. Die Gasdichte dieses bei 291° siedenden Körpers habe ich [1]) mehrfach im Anilindampf mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Im Dampf von Methyldiphenylamin, also bei

[1]) Loc. cit.

der Temperatur des normalen Siedepunkts des Cumarins, gelang dies nicht. Die für B_0, den Druck des Gases, erhaltenen Werthe fielen stets zu niedrig aus, offenbar, weil das Cumarin, welches bei 185° und unter einem Druck von 12 mm sich in Gasform verwandelt, bei ca. 295° und einem den obigen Druck fast um das zwanzigfache übersteigenden Werth, nicht mehr im Stande ist, sich in Gasmolekel aufzulösen.

Aus dem hier Mitgetheilten geht zur Genüge hervor, dass es keinen Nutzen gewährt, bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere eine viel höhere Temperatur, als die durch Anilindampf erhältliche, anzuwenden. Höchstens dürfte eine Temperatursteigerung bis zu ca. 220° noch nutzbringend wirken, da durch die sehr rasch wachsende Tension des Quecksilberdampfs von dieser Temperatur ab, der Vortheil, welchen man behufs Vergasung einer Substanz durch Temperaturerhöhung zu erreichen sucht, durch die gleichzeitige, in viel beschleunigterem Maasse zunehmende Erhöhung des Druckes wieder vollständig aufgehoben wird.

Aachen, Januar 1879.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums.

---

55. J. W. Brühl: Ein Verfahren zur Reinigung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 24. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die üblichen Methoden das zu physikalischen oder chemischen Zwecken zu benutzende Quecksilber von den darin enthaltenen, fremden Metallen zu befreien: Durchschütteln mit verdünnter Salpetersäure oder Eisenchlorid, führen bekanntlich bei starker Verunreinigung nicht zum Ziele. In solchen Fällen blieb bis dahin nichts Anderes übrig, als das Quecksilber wiederholt der Destillation zu unterwerfen, eine lästige und zeitraubende Manipulation, welche man, wenn immer möglich, zu vermeiden sucht.

Wie ungenügend die gewöhnlichen Reinigungsmethoden auf nassem Wege sind, davon hatte ich vor einiger Zeit Gelegenheit mich zu überzeugen, als durch einen unglücklichen Zufall eine Quantität von circa 25 kg Quecksilber durch Hineinfallen von einer erheblichen Menge flüssigen Wood'schen Metalls verunreinigt wurde. Sehr häufig wiederholte Waschungen mit Salpetersäure und mit Eisenchlorid, selbst tagelanges Durchfliessenlassen des Metalls in feinem Strahl durch eine hohe Schicht von Salpetersäure, nach der Methode von Lothar Meyer [1]) erwiesen sich als vollkommen fruchtlos, und es war auf diese Weise nicht möglich das Quecksilber wieder in brauch-

---

[1]) Jahresberichte 1863, 660.

baren Zustand zurückzuführen. — Da kam ich denn auf den Gedanken, die oxydirende Eigenschaft der Chromsäure zu benutzen, und in der That ergab sich dieses Agens als ausgezeichnet, um beliebige Mengen von Quecksilber in ganz kurzer Zeit im Zustande vollendeter Reinheit zu erhalten.

Es gelang mir auf diese Weise die erwähnten 25 kg Quecksilber in ungefähr zwei Stunden von dem Wood'schen Metall vollkommen zu befreien.

Man wendet auf 1 l Wasser 5 g Kaliumbichromat und einige Cubiccentimeter Schwefelsäure an und schüttelt mit dieser Lösung ein gleiches Volumen Quecksilber tüchtig durch. Das Metall zerfällt in kleine Kügelchen, während ein sehr kleiner Theil desselben sich vorübergehend in rothes Chromat verwandelt. Man bewegt die Flasche so lange, bis dieses rothe Pulver verschwunden ist und die wässrige Lösung durch das gebildete Chromsulfat rein grün gefärbt erscheint. Durch einen kräftigen Wasserstrahl, welchen man in die Flasche hineinleitet, wird ein feines graues Pulver, welches auf der Oberfläche des Quecksilbers und zwischen den Kügelchen vertheilt liegt und aus den Oxyden der Metalle besteht, abgeschlemmt. Je nach dem Grade der Verunreinigung des Quecksilbers wiederholt man dieses Verfahren noch ein- oder zweimal und schüttelt zuletzt mit destillirtem Wasser so lange, bis dasselbe kein graues Pulver mehr abschlemmt und vollkommen klar bleibt.

Um die Brauchbarkeit der Methode noch weiter zu prüfen, liess ich durch den Laboratoriumsdiener in meinem Beisein die ganze Menge des seit etwa 5 Jahren zusammengekommenen Quecksilbers, welches zur Amalgamirung der Zinkplatten einer Grove'schen Batterie gedient hatte und zum grössten Theil ganz fest war, zum Theil eine dicke, breiartige Masse darstellte und demnach sehr viel Zink, Blei und Kupfer enthielt, auf diese Weise reinigen, was in einem Nachmittage so vollständig erreicht wurde, dass eine Probe des Produkts durch Schwenken in einer Porcellanschale keine Spur von Streifen mehr zurückliess und das so gewonnene Quecksilber seitdem zu allen Zwecken benutzt werden konnte.

Dieses Verfahren ist seit einigen Jahren im hiesigen Laboratorim ausschliesslich im Gebrauch und hat sich auch in allen gewöhnlichen Fällen als das gewöhnlichste und rascheste bewährt.

Da die Chromsäure vorwiegend die unedlen Metalle oxydirt, und sich ferner auch das Quecksilberchromat an dieser Oxydation zu betheiligen scheint, so ist der Verlust kein erheblicher. Er richtet sich natürlich nach der Menge der angewandten Chromsäure.

Ein dahin angestellter Versuch mit 2 kg reinem Quecksilber ergab, nach dreimal wiederholtem Durchschütteln mit je 100 ccm der obigen Chromsäurelösung, Abschlemmen, Erhitzen auf circa 150° und Wägen

einen Verlust von circa 10g, was also ½ pCt. entsprechen würde. Bei Anwendung grösserer Mengen würde sich dieses Verhältniss gewiss noch erheblich günstiger gestalten.

Aachen, chem. Laborat. d. Polytechnikums, im Januar 1879.

Correspondenzen.

56. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Theophile Schlösing in Paris. Abscheidung von Dämpfen aus Gasen oder anderen Dämpfen, mit welchen jene gemischt sind. (Engl. P. No. 643, v. 13. Februar 1878.) Die Methode, durch Abkühlung flüchtige Körper aus Gasen abzuscheiden, ist oft unwirksam, und selbst wenn Absorptionsmittel angewendet werden, welche mit jenen mehr oder weniger feste Verbindungen eingehen, ist der Zweck häufig nur unter Anwendung sehr grosser Apparate erreichbar.

Die Abkühlung hat auf die Körper, welche in dem sie umgebenden Medium gewissermassen suspendirt sind, die Wirkung, sie ihrer Dampfspannung zu berauben, so dass sie allein in Folge des mechanischen Stromes auf langem Wege mit den Absorptionsmitteln in Berührung kommen, während andererseits, wenn Tension vorhanden ist, die Absorption selbst eine continuirliche Strömung des flüchtigen Körpers nach der Absorptionsfläche bewirkt.

Die Erfindung des Hrn. Schlösing besteht nur darin, eine solche Temperatur der Körper zu erhalten oder zu erzeugen, dass diese während der Absorption eine gewisse Dampfspannung behalten. Die Absorption geht auf diese Weise rasch und vollständig vor sich, und die Apparate gestatten eine erhebliche Vereinfachung und Raumersparniss.

So werden bei der Absorption von Salzsäure die Dimensionen der Condensirthürme bedeutend verringert. Die Temperatur der Gasmischung, welche Salzsäure enthält, ist beim Eintritt bedeutend über 100°. Infolge dieser wird ein Theil des herabfliessenden Wassers in Dampf verwandelt, und die Temperatur im Innern des Thurmes steigt bald auf 100°. Der Wasserzufluss oben wird so regulirt, dass immer flüssiges Wasser herabfliesst. Obgleich dies nahezu 100° hat, so absorbirt es doch so viel Salzsäure, dass das stabile Hydrat von 108° Siedepunkt (mit 18.5 pCt. HCl) entsteht. Die Thürme können 10, ja 20mal kleiner sein, als dies bis jetzt der Fall ist, und dennoch entweicht nicht die geringste Spur Salzsäuregas.

Da Schwefelsäure unter 160° keine erhebliche Tension besitzt, so muss zur Absorption derselben ein Stoff angewendet werden,

welcher die Säure bei einer höheren Temperatur als 160° zurückzuhalten vermag. Dazu empfiehlt Hr. Schlösing Kochsalz. Die Gase, welche Schwefelsäuredämpfe enthalten, treten mit einer Temperatur von 300 bis 400° in ein mit Kochsalzstücken gefülltes Gefäss. Am unteren Ende fliesst geschmolzenes Sulfat aus. Die entstandenen Salzsäuredämpfe werden in einem Apparat, wie vorhin beschrieben, absorbirt.

Die Absorption von Salpetersäuredämpfen geschieht in ähnlicher Weise, wie die von Salzsäure. Es bildet sich das Hydrat mit 4 Mol. Wasser vom Siedepunkt 123°.

Ammoniakgas hat schon bei gewöhnlicher Temperatur genügende Spannung. Aber häufig befindet sich das Ammoniak in Gasgemischen in Verbindung mit Säuren, besonders Kohlensäure (beim Ammoniak-Sodaprozess), welche Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur keine Spannung haben. Die mangelhafte Absorption des Ammoniumcarbonats ist die Hauptquelle des Ammoniakverlustes bei dem Solvay'schen Sodaverfahren.

Hr. Schlösing bringt nun die Temperatur des Gasgemisches auf 120 bis 130°. Ob bei dieser Temperatur Dissociation zwischen Säuren und Alkali stattfindet, ist gleichgültig.

Die Mischung wird am unteren Ende in einen mit Cokestücken gefüllten Thurm geleitet, welchen Schwefelsäure durchsickert. Die Schnelligkeit der Absorption und die Kleinheit der erforderlichen Raumes soll erstaunlich sein.

Hat man mit Gaswasser zu thun, so wird für die Destillation viel Wärme verbraucht. Hr. Schlösing benutzt den vom Ammoniak befreiten, aus dem Absorptionsthurm austretenden Dampf zur Erwärmung von Destillationsapparaten.

George Ramsdell in Oswego, New-York. Gas aus Holz, Torf u. s. w. (Engl. P. No. 443, v. 2. Febr. 1878). Die Materialien werden in Retorten erhitzt, die Gase durch Wasser und alsdann durch Kohlenwasserstoffe geleitet. Neuerungen sind in den Röhrenleitungen und einigen mechanischen Vorrichtungen vorhanden.

John Cowdery Martin in Richmond (England). Fabrikation von Bleiweiss und dazu angewendete Apparate. (D. P. No. 3550, v. 11. Oct. 1878.) Um dem durch Fällung dargestellten Bleiweiss die guten Eigenschaften des auf trocknem Wege erhaltenen zu geben, mischt der Erfinder demselben Bleisuboxyd zu. Dieses bildet sich durch Oxydation von fein granulirtem Blei in rotirenden, mit kleinen Löchern versehenen Kästen; durch letztere dringt die Luft und fliesst das Bleisuboxyd mit dem durch die hohle Axe des Kastens geleiteten Wasserstrahl ab. Von dem grauen Suboxyd wird 1 pCt. dem Bleiweiss zugemischt. Dasselbe geht durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft allmälig in Carbonat über und bewirkt, dass das Bleiweiss

wie das auf trocknem Wege erhaltene ein verhältnissmässig geringes Quantum Oel zur Farbverreibung bedarf. Einen gleichen Erfolg erzielt der Erfinder durch Erhitzen von präcipitirtem Bleiweiss in Retorten bei beschränktem Luftzutritt.

A. Regel in Gotha stellt künstliche Lithographiesteine aus Portlandcement, Sand, Aetzkalk und Thon her. (D. P. No. 3543, v. 17. Mai 1878.)

Aug. Seibel in Stettin. Herstellung von Cement. (D. P. No. 4048, v. 10. Mai 1878.) Gleiche Aequivalente Kieselsäure und Aetzkalk werden mit Chlorcalcium- oder Chlornatriumlösung angemacht und geglüht. Die Masse bildet einen rasch erhärtenden Cement. Auch Kieselsäure allein mit Chlorcalcium geglüht und nachher mit Aetzkalk gemischt, ferner Kieselsäure, mit Kalk und 1 pCt. Zucker gemischt, bilden Cemente.

John Edmund Hütter in Düsseldorf mischt zur Herstellung einer Sprengmasse (D. P. No. 3867, v. 27. Juni 1878) fein gepulverte Schiessbaumwolle und Bariumnitrat. Faserige Schiessbaumwolle wird erst zwischen schweren Walzen zermalmt und dann in einem Mühlgange zermahlen. Die Masse wird dann bei 90° mit alkalischem Wasser, welches durch einen Luftstrom agitirt wird, gewaschen und dann in Centrifugen getrocknet, mit dem gleichen Gewicht Bariumnitrat gemischt und und in Patronen gepresst.

Jacob Husnick in Prag. Photolithographisches Uebertragungspapier und dazu gehörige Umdruckfarbe. (D. P. No. 3578, v. 5. Mai 1878.) Papier wird mit einer Lösung von 100 Th. Gelatine und 1 Th. Chromalaun in 2400 Th. Wasser behandelt. Nach dem Trocknen wird es mit Eiweiss behandelt. Empfindlich gemacht wird es in einem Bade, welches aus 1 Th. Chromalaun, 14 Th. Wasser und 4 Th. Alkohol besteht. Der letztere Zusatz verhindert, dass das Eiweiss sich auflöst. An den unbelichteten Stellen löst das Eiweiss sammt der Farbe, mit der das exponirte Papier überzogen wird, im Wasser sich ab. Die Umdruckfarbe besteht aus 20 Th. Buchdruckerschwärze. 50 Th. Wachs, 40 Th. Talg, 35 Th. Colophonium, 210 Th. Terpentinöl, 30 Th. Berlinerblau.

Ludwig Danckwerth und Rich. Köhler in St. Petersburg unterwerfen alte Gummiwaaren der trocknen Destillation. Die leichteren Oele (Siedep. 60 bis 105°) dienen zur Darstellung von Lacken. Die schweren Oele werden mit einem Pflanzenöl gemischt; die Mischung durch Kochen oder chemische Mittel in einen firnissartigen Zustand übergeführt und mit Schwefel vulcanisirt.

John Johnson in Stratford. Fabrikation von Dextrin und Glucose. (Engl. P. No. 456, v. 4. Februar 1878.) Mais und dergl. wird mit Säuren und dann mit Dampf unter Druck behandelt. Neues ist in der Specification nicht enthalten.

Georg Lockie in London bereitet ein Nahrungsmittel aus Reismehl, indem er dies in Wasser aufweicht, bis die ersten Spuren von Gährung auftreten, bei mässiger Temperatur trocknet und zu feinem Mehl vermahlt. (D. P. No. 4119, v. 9. März 1878.)

J. Bang zu Saint-Josse-ten-Noode, stellt nach dem Belg. P. No. 42646 v. 31. Juli 1877 Salicylsäure in der Weise dar, dass er anstatt Natriumhydrat eine Lösung von Natriumsulfhydrat auf Phenol einwirken lässt. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und dann in der Wärme wie gewöhnlich mit Kohlensäure behandelt. Die durch Salzsäure abgeschiedene, rohe, stark gefärbte Salicylsäure wird durch Behandeln mit Marmorpulver und Wasser in der Wärme in das Calciumsalz verwandelt. Die Säure muss wiederholt gereinigt werden.

T. L. Smits in Brüssel. Zahnmittel, (Belg. P. No. 43066 v. 29. Sept. 1877) besteht aus Wasser (950 Th.), Harnstoff (12 Th.), Harnsäure (0.40 Th.), fixen Salzen (7 Th.), organischen Stoffen, wie harnsaurer, oxalsaurer Kalk, Cystin etc. (8.50 Th.). Die Lösung wird durch Zusatz irgend einer Essenz parfümirt.

A. Joly zu Ixelles. Alkalische Tinten, welche Metallfedern nicht oxydiren. (Belg. P. No. 42374 v. 15. Juni 1878.) Der Erfinder macht Tinten dadurch stabiler und für Metalle weniger angreifbar, dass er alkalisch reagirende Körper zusetzt wie freie Alkalien, oder Alkalicarbonate, -borate oder -phosphate.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Februar 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 10. Februar 1879.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende giebt zunächst der Freude Ausdruck, mit welcher er das hochgeschätzte Ehrenmitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft, Herrn Hermann Kopp, im Kreise der Versammlung begrüsse. Obwohl die chemische Gesellschaft bereits ihr erstes Jahrzehend hinter sich habe, so hätten sich doch die Verhältnisse nicht so fügen wollen, dass ihr die Genugthuung geworden sei, eines ihrer Ehrenmitglieder an einer Sitzung betheiligt zu sehen. Das Erscheinen unseres verehrten Gastes in unserer Mitte sei deshalb für die Gesellschaft ganz eigentlich ein Ereigniss, dessen Bedeutung noch besonders durch den Umstand erhöht werde, dass Hr. Kopp mit seltener Liebenswürdigkeit es übernommen habe, eine Vorlesung über Atomgewichts-Bestimmungen und die Verwerthung des Isomorphismus für dieselben zu halten. Er bedaure, dass der Vorstand nicht frühzeitig genug von dem in Aussicht gestellten Vortrage Kunde erhalten habe, um dieselbe den Mitgliedern durch ein besonderes Circular zur Kenntniss zu bringen, er freue sich aber, dass die Kunde gleichwohl selbst in elfter Stunde noch hinreichend verbreitet worden sei, um dem verehrten Gaste eine recht zahlreiche Zuhörerschaft zuzuführen.

Er glaube, im Sinne der Versammlung zu handeln, wenn er Hrn. Hermann Kopp im Kreise der Gesellschaft auf's Wärmste bewillkommne.

Die Versammelten erheben sich von ihren Sitzen.

Noch erwähnt der Vorsitzende, dass nach einer von Hrn. Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz erhaltenen Mittheilung, am 13. und 14. dieses Monats die 100 jährige Feier des Geburtstages Sir Humphrey Davy's — eine *Davy centenary celebration* — in dem Städtchen

Pensance in der Grafschaft Cornwallis, dem Geburtsorte des berühmten Forschers, stattfinden werde. Es sei nicht mehr möglich, rechtzeitig eine Adresse an das Festcomité gelangen zu lassen, wohl aber könne noch ein telegraphischer Festgruss übermittelt werden.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

J. Risler, Paris, 98 rue de Vaugirard;

Steffens, Chemiker d. vereinigten chem. Fabriken zu Oker und Braunschweig in Oker;

Robert Wahl,
Max Henius,
Gerh. Lösekann, } Chem. Laborat. des kgl. Polytechnic. in Hannover;

Heinrich Züblin, stud. chem., Zürich, zum Schanzenberg;

H. von Arkum, Apotheker,
Dr. P. C. Plugge, Prof. d. Chemie und Toxicologie a. d. Universität Groningen, } Groningen;

Dr. Julius Schuncke,
Stud. Cossack, } Chem. Institut in Kiel;

Anton Scheibe,
Joseph Ziegler,
Ludwig Klein,
Max Schlosser,
Carl Bernhard,
Osc. R. Jackson,
Carl Riedel,
Jul. Marx,
Dr. F. Binder,
Alfred Beran, } stud. chem.
Victor Goldschmidt, Hütten-Ingenieur, } Chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissenschaften in München;

Sebastiano Speciale, stud. chem., Rom, Istituto chimico;

Franz Mylius, Apotheker, Berlin, Chem. Univ.-Laborat.;

Alexander Angell aus Bergen,
Victor Düesberg aus Bochum,
Julius Gerr aus Mattersdorf,
Ludw. v. Heuser aus Augsburg,
Ludw. Lehmann aus Speyer,
Josef Plöchl aus Schönberg,
Aug. Stellwaag aus Ansbach,
James A. Mac Farlane aus Glasgow, } Chem. Laborat. d. techn. Hochschule in München;

Dr. Oscar Löw, Adjunct am pflanzenphysiolog. Institut in München;

Carl Meyer, Assist. am chem. Laborat. des Polytechnicums in Zürich;

E. Jahns, Apotheker in Göttingen;

Fräul. Malvina Grossmann, St. Petersburg, Chem. Univ.-Laborat.;

F. Flawitzki, Docent d. Chemie an d. Univ. Kasan;

Dr. J. Forster, Prof. d. Hygiene an der Universität Amsterdam, Nicolaas Witsenkade No. 8;

Joh. Georg Bender, Berlin, Chem. Univ.-Laborat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ludwig Lafleur, Apotheker in Budapest; D. Bendix, Prince Regents Wharf, Victoria Docks, London E. (durch E. Schering und F. Tiemann);

Carl Friedheim, stud. chem., Berlin W., Potsdamerstr. 105a (durch Jul. Philipp und Paul Schwebel);

Herrmann Leymann, Berlin N., Auguststr. 70, I (durch G. Körner und Paul Meyer);

A. Hof, A. Papielsky, stud. chem., Marburg (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);

K. B. Hofmann, Professor in Graz (durch R. Biedermann und F. Tiemann);

C. Lorenz, stud. chem., Berlin, Markthallen B I (durch M. Salzmann und S. Gabriel).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Anales de la sociedad científica Argentina Enero de 1879. Entrega I. Tomo VII. Buenos Aires 1879.

Preis, K. und B. Raymann. Ueber einige Derivate des Cholesterins. Sep.-Abdr. Prag 1879. (Vom Verf.)

Schreiner, Ludwig. Ueber die Siedepunkte der Ester und Aether-Ester der Oxysäuren. Inaug. Diss. Tübingen 1878. (Vom Verf.)

Preis, K und B. Raymann. Ueber die Einwirkung von Jod auf aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten. I. Sep.-Abdr. Prag 1879. (Vom Verf.)

Lenz, Wilh. Ueber einige von der Sulfanilsäure abgeleitete substituirte Benzolsulfonsäuren. Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1876. (Vom Verf.)

Kraft, Otto. Ueber die Teracrylsäure, eine neue zur Acrylsäurereihe gehörende Säure. Inaug.-Diss. Daun 1877. (Vom Verf.)

Barbieri, J. Ueber die Eiweisssubstanz der Kürbissamen und über die Zersetzungsprodukte, welche während des Keimprocesses aus denselben entstehen. Inaug.-Diss. Zürich 1878. (Vom Verf.)

Bernthsen, Aug. Zur Kenntniss der Amidine und Thiamide einbasischer, organischer Säuren. Habilit.-Schrift. Heidelberg 1878. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
A. Pinner.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

57. R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonsäuren von Sulfonen.

(Zweite vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn F. Tiemann.)

Ich habe vor Kurzem der Gesellschaft mitgetheilt [1]), dass, wenn man gleiche Moleküle Sulfobenzid und Schwefelsäuremonochlorhydrin auf beiläufig 120° erhitzt, sich fast ganz glatt gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} SO_2OH \\ Cl \end{matrix}\right\} = HCl + \left\{\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4SO_2OH \end{matrix}\right.$$

die Monosulfonsäure des Sulfobenzids bildet. Lässt man unter denselben Umständen auf 1 Molekül des Sulfons, 2 Moleküle Schwefelsäuremonochlorhydrin reagiren, so entsteht ebenso leicht und glatt unter Abspaltung von Salzsäure die Disulfonsäure des Sulfobenzids nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Sulfobenzid.}}{C_{12}H_{10}SO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure-monochlorhydrin.}}{2\left.\begin{matrix} SO_2OH \\ Cl \end{matrix}\right\}} = 2HCl + \underset{\text{Sulfobenziddisulfonsäure.}}{C_{12}H_8(SO_2OH)_2SO_2}.$$

Das Bariumsalz der Säure krystallisirt aus heissem Wasser leicht in weissen, schweren Krystallen mit 5 Molekülen H_2O, welche bei 140° entweichen.

0.7530 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.3385 $BaSO_4$, entsprechend 26.4 pCt. Ba.

Die Formel $C_{12}H_8[(SO_2 . O)_2Ba]SO_2$ verlangt 26.7 pCt. Ba.

0.6295 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 140° 0.0933 H_2O, entsprechend 14.8 pCt.

Die Formel $C_{12}H_8[(SO_2O)_2Ba]SO_2 + 5H_2O$ verlangt 14.9 pCt. H_2O.

Die ausführliche Untersuchung der Sulfobenziddisulfonsäure, sowie die weitere Verwerthung der besprochenen Reaction wird vorbehalten. Ich erwähne noch, dass nach meinen bisherigen Erfahrungen beim Erhitzen von 1 Molekül Sulfobenzid mit 3 Molekülen Schwefelsäuremonochlorhydrin unter gewöhnlichem Drucke 1 Molekül des letzteren ausser Reaction bleibt, und demnach sich keine Trisulfonsäure sondern nur Disulfonsäure bildet. Das aus der bei Einwirkung von 3 Molekülen Chlorhydrin entstandenen Sulfonsäure dargestellte Bariumsalz entsprach der Zusammensetzung $C_{12}H_8[(SO_2)_2Ba]SO_2 + 5H_2O$. (Gefunden Ba: 26.6 pCt, H_2O: 14.8 pCt.) Ob sich unter veränderten Bedingungen Trisulfonsäure und eventuell noch höhere Sulfonsäuren erzeugen lassen, werden weitere Versuche lehren.

[1]) Diese Berichte XI, 2075, R. Otto u. A. Knoll: Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf Sulfobenzid.

58. Robert Otto: Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

[Aus dem Laboratorium des Polytechnikums zu Braunschweig.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Ich habe in der letzten (der fünften) von mir im Jahre 1875 bearbeiteten Auflage der „Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen" von Julius Otto auf S. 104 und 105 in einer längeren Anmerkung mich über einen Gegenstand, die Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, ausgelassen, der, wie ich glaube, für die forensische Chemie von nicht zu unterschätzender Bedeutung ist. Da jene Auslassungen die gebührende allgemeine Beachtung nicht gefunden zu haben scheinen, vermuthlich, weil sie nicht an dem passenden Orte publicirt wurden, so halte ich es für angezeigt, den in meinem Laboratorium mittlerweile weiter verfolgten Gegenstand, nochmals in diesen weit verbreiteten „Berichten" zur Sprache zu bringen, indem ich hoffe, dadurch ein allgemeines Interesse für denselben und so eine Discussion über denselben anzuregen [1]).

Man pflegte früher das Schwefelwasserstoffgas für gerichtlich-chemische Untersuchungen unbedenklich aus rohen Materialien, gewöhnlich aus dem Schwefeleisen des Handels mittelst roher Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, vermuthlich, weil man die Entstehung von Arsenwasserstoff in einer Flüssigkeit, in welcher sich Schwefelwasserstoff entwickelt, nicht für möglich hielt. Keins der älteren sich mit der Ausmittelung der Gifte beschäftigenden Werke weist, so weit mir bekannt, auf die Möglichkeit einer Beimengung von Arsenwasserstoff hin, wenn zu der Entwicklung des Schwefelwasserstoffs arsenhaltige Materialien angewandt werden und macht auf die aus einer solchen Verunreinigung sich unter Umständen ergebenden Consequenzen aufmerksam. Das häufige Auffinden geringer Mengen von Arsen bei Uebungsanalysen von Seiten der Praktikanten in arsenfreien Objecten veranlasste schon im Jahre 1869 J. Otto durch seinen Assistenten, Hrn. Dr. W. Kubel, der Quelle desselben nachspüren zu lassen, und so fand dieser, dass in dem aus unreinen, arsenhaltigen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgase Arsenwasserstoff enthalten ist. Als Hr. Kubel gewöhnliches Schwefeleisen aus den Hütten von Oker am Harze durch reine, arsenfreie Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzte, das sich entwickelnde Gas, nach sorgfältigem Waschen mit Wasser, in erwärmte, reine, arsenfreie, Sal-

1) Etwaige gütige Mittheilungen über einschlägige Erfahrungen werde ich stets dankbar entgegennehmen und eventuell für die nächste Auflage der „Ausmittelung" verwerthen.

petersäure hineintreten liess, erhielt er eine Flüssigkeit, die, nach Entfernung der Salpetersäure, im Marsh'schen Apparate stets schwache Arsenspiegel gab; weit stärkere Spiegel lieferte ein Schwefelwasserstoffgas, welches aus demselben Schwefeleisen unter Anwendung von arsenhaltiger Säure dargestellt wurde. Später fand auch Myers bei Gelegenheit seiner Untersuchung: „Ueber die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases" (vergl. seine vom Juni 1871 datirten Mittheilungen darüber, sowie über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 159 resp. S. 124 u. 127), dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur neben einander bestehen können, hob hervor, dass dem aus unreinen Materialien entwickelten Schwefelwasserstoffgase Arsenwasserstoff beigemengt sei und wies auf die Bedeutung dieser Thatsache für die gerichtliche Chemie hin. Myers ist der Ansicht, dass die Bildung von Arsenwasserstoffgas auf den Arsengehalt der Säuren und nicht auf den des Schwefeleisens zurückzuführen sei. Er nimmt an, dass der Schwefelwasserstoff zunächst aus der arsenigen Säure oder dem Chlorarsen der Säuren Arsentersulfid erzeuge, und dass dieses sodann durch den in Folge des Gehaltes des Schwefeleisens an metallischem Eisen sich gleichzeitig entwickelnden Wasserstoff zu Arsenwasserstoff (und Schwefelwasserstoff) reducirt wurde. Wasserstoff in *statu nascendi* entwickelt nämlich, wie Myers fand, aus frisch gefälltem (von arseniger Säure freiem) Arsentersulfid Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff. Ich kann diese Angabe bestätigen und noch hinzufügen, dass compactes (vorher geschmolzenes) Arsentersulfid durch nascirenden Wasserstoff selbst dann nicht reducirt wird, wenn es in fein gepulvertem Zustande der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird. Aber ich glaube, gestützt auf die Resultate der oben erwähnten Kubel'schen und zahlreicher eigener Versuche, bei welchen aus rohem Schwefeleisen [1]) und reinen Säuren stets ein arsenwasserstoffhaltiges Schwefelwasserstoffgas erhalten wurde, dass auch das Schwefeleisen bei der Bildung des Arsenwasserstoffs eine Rolle spielt. Ich vermag natürlich nicht zu sagen, weshalb Myers bei Einwirkung von reinen Säuren auf Schwefeleisen ein von Arsenwasserstoff freies Schwefelwasserstoffgas erhielt? — möglich, dass er zufällig ein arsenfreies Schwefeleisen zu seinen Versuchen benutzte, möglich aber auch, dass bei einem geringen Gehalte des Schwefelwasserstoffs an der Arsenverbindung die von ihm zum Nachweis derselben benutzte Methode der nöthigen Schärfe entbehrt [2]).

---

[1]) Aus verschiedenen Quellen.

[2]) Ich werde an einem anderen Orte meine Versuche ausführlich beschreiben. Hier beschränke ich mich darauf, zu bemerken, dass bei denselben das sich entwickelnde Gas zunächst durch Kalilauge von dem Schwefelwasserstoff befreit und dann in mässig erwärmte, reine Salpetersäure eingeleitet wurde. Den bei der Ver-

Möge nun aber auch die Sache liegen, wie sie wolle, d. h. das Schwefelwasserstoffgas arsenhaltig werden in Folge des Gehaltes der Säuren oder des Schwefeleisens an Arsen, oder mögen beide Factoren dabei mitwirken — in jedem Falle ist ein so verunreinigtes Schwefelwasserstoffgas bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen nicht anwendbar. Kommen nämlich in der mit dem Gase zu behandelnden (in üblicher Weise durch sogen. Zerstörung der Objecte mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhaltenen) Flüssigkeit Körper vor, die auf Arsenwasserstoff oxydirend wirken (z. B. leicht reducirbare Metalloxyde oder Chloride, wie Kupferchlorid, Antimonchlorid), so resultirt begreiflich auch bei Abwesenheit von Arsenverbindungen in der Flüssigkeit ein arsenhaltiger Niederschlag, mindestens ist die Möglichkeit der Entstehung eines solchen nicht ausgeschlossen. Ebenso, wenn man vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht jede Spur von freiem Chlor durch Erwärmen aus der Flüssigkeit entfernte. Es ist deshalb unerlässlich, das Schwefelwasserstoffgas bei forensischen Untersuchungen aus reinen (arsenfreien) Materialien darzustellen. Dragendorff betont denn auch in der letzten (zweiten) Auflage seines ausgezeichneten Werkes: „Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften in Nahrungsmitteln u.s.w.“ [1]) auf S. 15 in einer besonderen Anmerkung unter Hinweisung auf die oben erwähnten Beobachtungen von Myers, dass die zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff dienenden Säuren durchaus nicht arsenhaltig sein dürften, weil solche Säuren eine Verunreinigung des Gases mit Arsenwasserstoff bewirkten, und dass auch das Schwefeleisen aus arsenfreiem Material hergestellt sein müsse. Er stellt (nach einer brieflichen Mittheilung an mich) das Schwefeleisen aus gewaschenen (mit Sodalösung?) Schwefelblumen und möglichst reinem Schmiedeeisen dar und benutzt zur Zersetzung die ersten Antheile, welche bei der Rectification der Schwefelsäure gewonnen werden. Diese enthalten allerdings Oxyde des Stickstoffs, sind aber frei von Arsen [2]).

---

dampfung derselben bleibenden Rückstand prüfte ich in dem Marsh'schen Apparate auf Arsen. Myers leitete das zu prüfende Gas direct durch eine Uförmige Röhre, die er in einem Quecksilberbade bis zum Siedepunkte des Metalls erhitzte, und schloss dann aus der Bildung eines orangegelben Anflugs in den Röhren auf einen Gehalt des Gases an Arsenwasserstoff. Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzen sich nämlich bei hoher Temperatur unter Bildung von Schwefelarsen. Mir scheint es nicht unwahrscheinlich, dass bei geringem Gehalte des Gases an Arsenwasserstoff die auf die Gegenwart von Schwefelarsen hindeutende Farbe durch die des in überwiegender Menge (aus dem für sich zersetzt werdenden Schwefelwasserstoff) sich ausscheidenden Schwefels völlig verdeckt werden kann.

[1]) Petersburg, 1876.

[2]) In dem von Fehling für das „neue Handwörterbuch der Chemie“ bearbeiteten Artikel über Ermittelung und Abscheidung des Arsens bei gerichtlichen Untersuchungen findet sich keine Angabe über die Darstellung des dabei erforderlichen Schwefelwasserstoffs. In der letzten (14.) Auflage der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von Fresenius (Braunschweig 1874) ist in dem Capitel

Ich empfehle, das Gas aus Schwefelcalcium, welches man sich leicht durch Glühen von Gyps mit Kohle darzustellen vermag, durch reine Salzsäure zu entwickeln. Wenn man die Säure tropfenweise — z. B. mittelst eines sogen. Scheidetrichters — zu dem mit wenig Wasser übergossenen Schwefelcalcium fliessen lässt und dieses in groben Stücken anwendet, so resultirt ein ruhiger und gleichmässiger Strom von reinem und auch von Wasserstoff freiem Schwefelwasserstoff [1]). Die Abwesenheit von Wasserstoff in dem sich entwickelnden Gase, schon an sich für die Verwendung desselben nicht ohne Bedeutung, gewährt den weiteren Vortheil, dass dem Schwefelwasserstoff selbst bei einem Gehalte der Säuren an Arsenverbindungen sich kein Arsenwasserstoff beimengen kann. Mohr empfiehlt in seiner „Chemischen Toxicologie für gerichtliche Untersuchungen" (Braunschweig 1874) auf S. 21 das Schwefelwasserstoffgas aus Schwefelbarium mittelst Salzsäure zu entwickeln [2]). —

„über Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen u. s. w." in gerichtlich-chemischen Fällen (S. 376 u. flgde.) nur gesagt, dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man in Folge sorgfältigster Auswahl und Prüfung überzeugt sein könne, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen seien; wogegen Fresenius zu einem Vorschlage von Méhu, das Schwefeleisen durch Zusammenschmelzen von Pyrit und Schwefel darzustellen, (Ztschrft. d. allgem. österr. Apothekervereins Bd. 14, S. 413) im 16. Bande seiner Ztschrft. für analyt. Chem. auf S. 229 bemerkt: „Ich verfehle nicht darauf aufmerksam zu machen, dass dem Schwefelwasserstoffgase, welches aus nach Méhu's Vorschlag bereitetem Schwefeleisen gewonnen wird, Arsen- und Antimonwasserstoff beigemengt sein kann, wenn der verwandte Pyrit Arsen oder Antimon enthält. Es verdient dieses Beachtung namentlich hinsichtlich gerichtlicher Untersuchungen. Auch in Duflos' „Handbuch der angewandten gerichtlich-chemischen Analyse der chemischen Gifte" (Breslau und Leipzig 1873) vermisse ich mindestens einen bestimmten Hinweis auf die mit der Anwendung eines aus unreinen Materialien dargestellten Schwefelwasserstoffgases bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen verbundenen Gefahren. Auf S. 273, wo u. A. die Darstellung des Gases besprochen wird, empfiehlt Duflos nur dasselbe zu waschen und sagt, dass das unter Anwendung von künstlichem Schwefeleisen und arsenfreier verdünnter Schwefelsäure gewonnene Gas mehrentheils freies Wasserstoffgas beigemengt enthielte, während Schwefelantimon und arsenfreie Salzsäure, wasserstoffgasfreies Schwefelwasserstoffgas lieferten. Auch Sonnenschein schreibt in seinem allerdings schon im Jahre 1869 erschienenen „Handbuche der gerichtlichen Chemie" nicht vor, das Gas aus reinen Materialien darzustellen.

[1]) Hr. Apotheker Dr. Grote, der hier vorzugsweise mit forensischen Untersuchungen betraut wird, bedient sich in Folge der ihm bekannten, im Laboratorium von J. Otto gemachten Beobachtungen schon seit vielen Jahren und vor dem Bekanntwerden der Beobachtungen von Myers zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff bei solchen Untersuchungen des Schwefelcalciums.

[2]) Er hebt auf S. 19 u. fgde. im Abschnitte: „Behandlung mit Schwefelwasserstoff" nur hervor, dass das aus Schwefeleisen entwickelte Gas in Folge des regelmässigen Gehaltes von jenem an ungeschwefeltem Eisen freies Wasserstoffgas enthielte, auf die Bedeutung der Beobachtungen von Myers für die gerichtliche Chemie macht er nicht aufmerksam. Mohr sagt ferner an dieser Stelle: »Nicht selten liest man in toxicologischen Lehrbüchern die Anleitung, dass man 12 oder 24 Stunden lang einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine Flüssigkeit hindurch leiten soll. Dies ist eine ganz nutzlose Verschwendung von Zeit, Mühe und Reagens, denn in allen diesen

Ob, wie Myers am Schlusse seiner Mittheilung über arsenhaltiges Schwefelwasserstoffgas vermuthet, das im normalen Thierkörper aufgefundene Arsen auf den Gehalt des bei der Abscheidung benutzten Schwefelwasserstoffgases an Arsenwasserstoffgas zurückzuführen sei oder nicht, wage ich nicht zu entscheiden; bei objectiver Abwägung des „pro und contra" gegeneinander wird man sich jedoch nicht verhehlen können, dass die Möglichkeit dieser Abstammung des gefundenen Arsens nicht ausgeschlossen ist.

59. K. Preis und B. Raymann. Ueber Einwirkung von Jod auf aromatische Verbindungen mit langen Seitenketten.

(Eingegangen am 7. Februar 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Einwirkung von Jod auf verschiedene Terpentinölsorten wurde schon früher zu wiederholten Malen (Kekulé, Oppenheim und S. Pfaff) untersucht und die Bildung bedeutender Mengen von Cymol konstatirt. Als wir gelegentlich eine in dieser Richtung nicht untersuchte Terpentinölsorte [1]) mit Jod behandelten, traten Erscheinungen auf, welche ein eingehenderes Studium dieser Reaction wünschenswerth erscheinen liessen. Im Verlaufe der einschlägigen Arbeiten versuchten wir auch die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl bei höheren Temperaturen in geschlossenen Röhren und gelangten zu folgenden Resultaten.

Fällen handelt es sich nur um sehr kleine Mengen zu fällender Substanz, die ebenso sicher durch die äquivalente Menge Gas, als durch die hundertfache ausgefällt werden können." — Bei aller Anerkennung der Verdienste Mohr's und der Reife seines Urtheils bekundet diese Ansicht, vorausgesetzt, dass unter „Flüssigkeit" die bei der Zerstörung der Objecte mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium resultirende Lösung verstanden wird, denn doch eine geringe Kenntniss der thatsächlichen Verhältnisse. Wer sich praktisch mit gerichtlichen Untersuchungen beschäftigt hat, dem kann es nicht entgangen sein, dass in der Regel eine äquivalente Menge von Schwefelwasserstoff zur Ausfällung der Metalloxyde aus der Flüssigkeit weitaus unzulänglich ist, dass man oft erst durch stundenlanges Einleiten die Flüssigkeit mit dem Gase sättigen kann, ja, dass häufig die gesättigte Flüssigkeit nach einigem Stehen an einem mässig warmen Orte keinen freien Schwefelwasserstoff mehr enthält. Der Grund hierfür scheint mir in einem Gehalte der Flüssigkeit an bei der „Zerstörung" sich bildenden Körpern zu liegen, die durch Schwefelwasserstoff chemisch verändert werden. Es ist eine bekannte Thatsache, dass meistens bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelelwasserstoff, auch wenn dieselbe keine fällbaren Metallverbindungen enthält, ein Niederschlag entsteht, und dass dieser u. A. grosse Mengen freien Schwefels enthält. Neuerdings wurde bei Uebungsanalysen wiederholt in meinem Laboratorium beobachtet, dass die aus der Zerstörung von Fleisch oder Gemüse sich ergebende, saure Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammoniak eine reichliche Menge von Chloroform fallen liess, woraus man wohl den Schluss ziehen darf, dass sich Chloralhydrat bei der Zerstörung gebildet hatte.

[1]) Dasselbe wurde als „Wiener-Neustädter Terpentinöl" von der Prager Firma Rössler bezogen und zu den Untersuchungen speciell der bei 152—154° destillirende Hauptbestandtheil nach vorhergehender Behandlung mit Natronlauge behufs Entfernung etwa anwesender Harze etc. verwendet.

Nach 12—14stündigem Erhitzen von Terpentinöl mit der halben Gewichtsmenge Jod bei 230—250° C. entströmen den geöffneten Röhren ausser Jodwasserstoff grosse Mengen brennbarer Gase. Obgleich die Natur derselben wegen augenblicklichen Mangels an Apparaten bisher nicht mit voller Sicherheit ermittelt werden konnte, lässt sich nach einigen vorläufigen Versuchen fast mit Gewissheit behaupten, dass dieselben der Methanreihe angehören. — Die Röhren enthielten dunkle, schmierige Substanzen, grösstentheils aus Jod bestehend, und eine Flüssigkeit, welche nach dem Geruch als den aromatischen Kohlenwasserstoffen angehörend erkannt wurde. Der Röhreninhalt wurde mit Natronlauge geschüttelt, die Kohlenwasserstoffschichte abgehoben und getrocknet. — Schon unterhalb 70° begann die Flüssigkeit zu sieden, und stieg der Siedepunkt allmälig bis auf 330°, bei welcher Temperatur Zersetzung eintrat. — Die flüchtigen Produkte wurden zu wiederholten Malen mittelst des Linnemann'schen Apparates rectificirt. — Die Hauptmengen destillirten zwischen 155—165° und 180—220°.

Destillat 70—112°. Die Menge dieser Fraction war an und für sich nicht unbedeutend, doch vermochten wir die Natur derselben nicht mit voller Sicherheit zu enträthseln. — Bei den durchgeführten Dampfdichtebestimmungen ergab die Fraction bis 70° ein Molekulargewicht 95.5, Destillat 79 bis 84° — 98.6 und Destillat 108 bis 112°—102. Dem Benzol entspricht ein Molekulargewicht von 78, dem Toluol ein solches von 92. — Behufs eventuellen Nachweises von Toluol wurde Fraction 108—112° mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt, dabei schieden sich geringe Mengen einer festen Säure ab, welche bei einer über 300° liegenden Temperatur ohne vorhergehende Schmelzung sublimirte und mithin wahrscheinlich Terephtalsäure ist.

Eine versuchte Bromirung ergab keine befriedigenden Resultate. — Diese Versuche lassen annehmen, dass die Fraction 70—112° kein Benzol und kein Toluol, wahrscheinlich aber Hydrüre von Toluol und Xylol enthalte, welche nach dem Siedepunkte in derselben vorhanden sein können [1]).

Destillat 138—143°. Bei Nitrirung mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wurde ein Gemisch langer, farbloser Krystalle und eines flüssigen Reactionsproduktes erhalten, welche sich mittelst kalten Alkohols leicht trennen liessen. Die Krystalle lieferten nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol feine Nadeln, welche bei 176° schmolzen. — Die alkoholische Waschflüssigkeit lieferte beim Abdampfen eine syrupartige Substanz, welche selbst nach längerem Stehen nur noch geringe Mengen des krystalli-

---

[1]) Berthelot. Bull. soc. chim. IX, 103. — Wreden, diese Berichte V, 608; VI, 1378.

sirbaren Körpers lieferte. Die Analyse des festen Nitroproduktes ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	39.83	39.56
H_7	7	2.91	2.87
N_3	42	17.43	—
O_6	96	39.83	— .
	241	100.00	

Eine zweite Probe wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt und das ausgeschiedene, pulverige Produkt mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln ab; in Ammoniak gelöst und mit Chlorbarium versetzt, lieferten dieselben ein lösliches Bariumsalz. Die daraus abgeschiedene Säure war schmelz- und sublimirbar, ist mithin Isophtalsäure. Der in heissem Wasser unlösliche, nur geringe Theil des ursprünglichen Säuregemisches gab, in Ammoniak gelöst, ein unlösliches Bariumsalz. Die abgeschiedene Säure liess sich ohne vorhergehende Schmelzung sublimiren und ist deshalb Terephtalsäure.

Die angeführten Beobachtungen berechtigen zu dem Schlusse, dass den Hauptbestandtheil der Fraction 138—143° Xylol und zwar vorwiegend Metaxylol neben wenig Paraxylol bildet.

Destillat 155—165°. Ein Theil der Fraction wurde unter Zusatz von Jod mit Brom behandelt; dabei schieden sich nur feste Bromprodukte ab. — Dieselben lösen sich nur schwierig in kochendem Alkohol, leichter in Benzol, schmelzen bei 219° und sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	30.25	29.98	—
H_9	9	2.52	2.65	—
Br_3	240	67.23	—	67.02.
	357	100.00		

Ein weiterer Theil wurde mit verdünnter Salpetersäure (1:4) längere Zeit gekocht, die gebildete Säure enthielt keine Benzoësäure, und ist hiermit die Abwesenheit von Propylbenzolen nachgewiesen.

Eine andere Parthie verarbeiteten wir nach den Jacobsen'schen Angaben auf Sulfamide [1]), und konnte in diesen leicht Mesitylen- und Pseudocumolsulfamid nachgewiesen werden.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass Fraction 155—165° Pseudocumol und Mesitylen enthalte.

Die beim Schütteln mit angewärmter Schwefelsäure beobachtete Schwefligsäureentwicklung und Verkohlung werden wahrscheinlich durch

[1]) Diese Berichte IX, 256.

die Anwesenheit von Hydrüren ($C_{10}H_{18}$?) verursacht. — Eine speciell bei 162° abgesonderte Fraction ergab eine Dampfdichte von 135.5; $C_{10}H_{16}$ erfordert 136°. Dieses $C_{10}H_{16}$ war jedoch kein Terpen, da die Fraction 162°, mit welcher die Dampfdichtebestimmung ausgeführt wurde, mit gewöhnlicher Schwefelsäure keine polymerisirten Produkte lieferte.

Destillat 173—178°. Die Menge desselben war eine auffallend geringe; der Geruch erinnerte entschieden an Cymol, doch gelang ein entscheidender Nachweis desselben nicht. Bei Darstellung der Sulfonsäuren resp. deren Salze vermochten wir das charakteristisch krystallisirende Bariumsalz nicht zu erhalten; an Stelle dessen erhielten wir leicht lösliche, unkrystrallisirbare Substanzen. — Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	Berechnet für Cymolhydrür [1])		
C_{10}	120	89.55	88.11	88.23	120	C_{10}
H_{14}	14	10.45	11.65	11.77	16	H_{16}
	134	100.00	99.76	100.00	136	

Destillat 189—193°. Dasselbe lieferte ein nadelförmiges Bromprodukt, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol bei 205° schmolz. Dem ursprünglichen Bromid ist noch ein zweites mit niedrigerem Schmelzpunkt in geringer Menge beigemischt, doch genügte das vorhandene Material nicht für die weitere Bestimmung.

Die Analyse des vorwiegenden Bromderivates ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_{11}	132	34.29	34.19	—
H_{13}	13	3.38	3.49	—
Br_3	240	62.33	—	62.94.
	385	100.00		

Der in dieser Fraction vorwiegende Kohlenwasserstoff ist mithin ein Benzolderivat mit C_{11}. Vom Laurol [2]) weicht derselbe im Schmelzpunkte des Bromides ab, und behalten wir uns weitere Untersuchungen über die Natur desselben vor.

Bei der Dampfdichtebestimmung wurde das Molekulargewicht = 146.7 gefunden; $C_{11}H_{16}$ erfordert 148.

Von 193° an stieg bei der Destillation die Temperatur stetig, und war es unmöglich, irgend welche Fraction von einigermassen constantem Siedepunkte abzuscheiden.

Wir benutzten den bei 270—300° destillirenden Antheil zu einer Elementaranalyse.

	Berechnet		Gefunden	
C_{10}	120	88.24	88.18	88.28
H_{16}	16	11.76	10.10	10.51
	136	100.00	98.28	98.79.

[1]) C. Graebe. Diese Berichte V, 681.

[2]) Fittig, Köbrich u. Jilke. Ann. d. Ch. u. Pharm. 145, 150.

Die Analysen stimmen annähernd mit der Formel $C_{10}H_{16}$ überein, und sind mithin diese Kohlenwasserstoffe Polyterpene; man sieht jedoch gleichzeitig, dass dieselben sauerstoffhaltig sind.

Soweit reichen unsere bisherigen Untersuchungen über die Einwirkung von Jod auf Terpentinöl bei höheren Temperaturen und unter Druck.

Der nächstliegende Gedanke zur Erklärung dieser Reaction, bei welcher nur äusserst geringe Mengen von Cymol entstehen, lag in der Annahme, dass zwar anfangs Cymol entsteht, dieses jedoch unter Einwirkung von Jod und Jodwasserstoff eine weitere Umwandlung erleidet. — Um uns von der Stichhaltigkeit dieser Annahme zu überzeugen, erhitzten wir den bei 175—178° destillirenden Hauptbestandtheil eines käuflichen, aus Campher dargestellten Cymols mit der halben Gewichtsmenge Jod 10 Stunden bei 250°. — Wiederum wurde, wie bei dem Terpentinöl, die Bildung grosser Gasmengen und Abscheidung von Jod beobachtet; Siedepunkte und Dampfdichten des flüssigen Reaktionsproduktes machen es zweifellos, dass bei diesem Versuche das Cymol in eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe mit wahrscheinlich C_8 bis C_{12} umgewandelt wurde.

Ein besonderes Interesse erweckt die Aehnlichkeit der mitgetheilten Terpentinölreaction mit der von Fittig, Köbrich und Jilke[1]) eingehend studirten Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Campher; in beiden Fällen wird eine Reihe identischer oder verwandter aromatischer Kohlenwasserstoffe neben nur wenig Cymol gebildet. — Es ist möglich, dass auch beim Campher durch Wasserentziehung zuerst Cymol entsteht, welches die weitere Umwandlung in die von Fittig, Köbrich und Jilke nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe erleidet. Nur insoweit besteht ein Unterschied zwischen beiden Reactionen, als beim Terpentinöl die weitere Umbildung des Cymols durch das Miteingreifen des Jods vermittelt wird, während bei dem Fittig'schen Versuche die hohe Temperatur das Hauptagens zu bilden scheint. Bei 250° wird das Cymol in keiner Weise verändert.

Die eigenthümliche Umwandlung des Cymols in der angegebenen Weise, zu deren Erklärung wir eine Reihe weiterer Versuche in Angriff genommen, hat übrigens Aehnlichkeit mit einigen schon früher von anderen Chemikern beobachteten Reactionen. Ruoff[2]) und Gessner[3]) beobachteten bei einer erschöpfenden Chlorirung (und Bromirung) aromatischer Kohlenwasserstoffe eine Abspaltung der Seitenketten, welche in Form von Chlorkohlenstoffen wieder zum Vor-

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 129.
[2]) Diese Berichte IX, 1048. 1480.
[3]) Diese Berichte IX, 1505.

schein kamen. Gustavson[1]) hat nachgewiesen, dass bei der Bromirung des Cymols in Anwesenheit von Bromaluminium die längere Seitenkette in Form von Isopropylbromid aus dem ursprünglichen Molekül ausgeschieden wird. In einer späteren Abhandlung [2]), welche zu einer Zeit erschien, als unsere Arbeit zum grössten Theil schon beendet war, dehnte derselbe Chemiker seine Reaction auch auf Isopropyl- und Propylbenzol aus.

Unsere Reaction ähnelt der eben erwähnten insoweit, als bei derselben eine Lostrennung der längeren Seitenkette gleichfalls stattfindet, dieselbe in unserem Falle jedoch zur Synthese neuer Kohlenwasserstoffe verwendet wird. Der synthetische Theil der Reaction dürfte ausserdem analog sein mit der von Schützenberger [3]) beschriebenen Bildung von Benzyltoluol bei Einwirkung von Jod auf Toluol bei 256° und der von A. W. Hofmann [4]) entdeckten, interessanten Umlagerung der methylirten Phenylaminderivate in Amine dem Benzol homologer Kohlenwasserstoffe.

Die bei Terpentinöl und Cymol beobachtete Reaction ist übrigens einer Verallgemeinerung fähig, und haben wir bereits eine grössere Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe und aromatischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen (Thymol, Campher etc.) untersucht und den früher angeführten ähnliche Erscheinungen wiedergefunden und müssen uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorbehalten.

---

60. K. Preis und B. Raymann: Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cholesterin.

Wird entwässertes und gepulvertes Cholesterin in kleinen Portionen auf kalte, rothe, rauchende Salpetersäure gestreut, so schmilzt dasselbe zu öligen, auf der Oberfläche der überschüssigen Salpetersäure schwimmenden Tropfen. Das zum Schlusse der Operation halbflüssige Produkt wird abgehoben, in kaltes Wasser eingetragen, wobei es vollends erstarrt, und schliesslich in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die neue Substanz in Form feiner Nadeln ab. Zum Gelingen der Operation ist es rathsam, die Säure in mehrere Porzellanschalen zu vertheilen und dieselbe jedesmal zu erneuern, sobald obige Verflüssigung nicht mehr eintritt.

---

[1]) Bull. soc. chim. XXVIII, 347. Diese Berichte X, 1101.
[2]) Diese Berichte XI, 1251.
[3]) Comptes rendus. 75, 1767.
[4]) Diese Berichte V, 704. 720; VII, 526.

Die salpetersaure Flüssigkeit scheidet beim Verdünnen mit Wasser reichlich Flocken eines amorphen Körpers ab, dessen Natur vorläufig nicht näher bestimmt wurde.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$ event. $C_{25}H_{40}(NO_2)_2O$.

	Berechnet.		Gefunden.				Berechnet.
C_{26}	67.53	67.03	67.20	67.29	—	C_{25}	66.96
H_{42}	9.09	9.26	9.25	9.29	—	H_{40}	8.93
N_2	6.07	—	—	—	6.41	N_2	6.25
O_5	17.31	—	—	—	—	O_5	17.86
	100.00						100.00.

Das Dinitrocholesterin schiesst aus heisser, alkoholischer Lösung in feinen, farblosen Nadeln an, welche bei 120—121° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol, Aether und Aetheralkohol löslich sind. Beim langsamen Erhitzen im Kölbchen schmilzt die Verbindung, bräunt und zersetzt sich später unter Hinterlassung von Kohle; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit russender Flamme. Beim raschen Erhitzen verpufft sie unter Abgabe von rothen Dämpfen. Bei längerem Aufbewahren an der Luft tritt Gelbfärbung ein.

Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Cholesterylchlorid. Die Nitrirung des Cholesterylchlorids gelingt leicht beim Eintragen der gepulverten Substanz in kalte, rothe, rauchende Salpetersäure unter fleissigem Umrühren; sobald sich das eingetragene Chlorid nicht mehr verflüssigt, erneuert man die Säure. Durch Filtration über Glaswolle wird das nach kurzer Zeit erstarrende Nitroprodukt von der sauren Flüssigkeit getrennt (dieselbe scheidet beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls Flocken einer amorphen Substanz ab, doch nur in geringer Menge), mit Wasser gewaschen und zwei- bis dreimal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet.			Gefunden.				Berechnet.
C_{26}	71.65	71.52	71.76	—	—	—	C_{25}	71.17
H_{42}	9.65	9.81	10.04	9.85	—	—	H_{40}	9.49
N	3.22	—	—	—	3.72	—	N	3.32
O_2	7.34	—	—	—	—	—	O_2	7.59
Cl	8.14	—	—	—	—	7.98	Cl	8.43
	100.00							100.00.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$ event. $C_{25}H_{40}(NO_2)Cl$.

Das Mononitrocholesterylchlorid krystallisirt aus heissen, alkoholischen Lösungen in farblosen Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen.

Wir haben diese neuen Verbindungen zum Ausgangspunkte weiterer Untersuchungen gewählt.

61. P. Weselsky u. R. Benedikt: Ueber einige Azoverbindungen.

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns hat vor nunmehr vier Jahren in einer vorläufigen Notiz [1]) auf die schön rothen Farbstoffe aufmerksam gemacht, welche durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Phloroglucin, salpetersaurem Anilin (oder Paratoluidin) und salpetrigsaurem Kali oder der weingeistigen Lösungen von Phloroglucin und Diazoamidobenzol (beziehungsweise Diazoamidotoluol) entstehen.

Die nähere Untersuchung dieser Reaction musste damals verschiedener Umstände wegen verschoben werden, so dass wir sie erst in letzter Zeit zum Abschlusse bringen konnten.

Seitdem hat sich herausgestellt, dass die neuen Körper in eine Klasse mit Kekulé's und Hidegh's Oxyazobenzol und Baeyer's Dioxyazobenzol gehören; auch ist von Typke, Witt, Griess u. A. eine Reihe ähnlicher Farbstoffe durch Einwirkung von Diazobenzol und Diazotoluol (oder deren Derivate) auf verschiedene Körper der aromatischen Reihe dargestellt worden.

Wir halten es trotzdem nicht für überflüssig, in Folgendem eine kurze Beschreibung der von uns erhaltenen Resultate zu geben.

Azobenzolphloroglucin

wird erhalten, wenn man stark verdünnte Lösungen von 1 Mol. Phloroglucin, 2 Mol. salpetersaurem Anilin und 2 Mol. salpetrigsaurem Kali vermischt. Die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich nach kurzer Zeit durch Ausscheidung eines schön rothen Körpers, der sich als amorpher Niederschlag zu Boden setzt. Durch Auflösen in conc. Schwefelsäure, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol kann das Azobenzol-Phloroglucin in Form mikroskopischer Krystalle erhalten werden.

In ähnlicher Weise verläuft die Reaction, wenn man Lösungen von schwefelsaurem Diazobenzol und Phloroglucin zusammenbringt.

Am schönsten erhält man die Verbindung jedoch durch Wechselwirkung warmer, alkoholischer Phloroglucin- (1 Mol.) und Diazoamidobenzollösungen (2 Mol.). Die Flüssigkeit färbt sich rasch blutroth und gesteht beim Erkalten zu einem Haufwerke von Krystallen, zu deren vollständiger Reinigung ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol genügt.

Dieser Farbstoff bildet mikroskopische Blättchen von goldbrauner Farbe, welche sich in conc. Schwefelsäure mit rubinrother Farbe unverändert lösen.

---

[1]) Weselsky: Ueber neue Derivate des Phloroglucins. Diese Berichte VIII, 289; vergl. IX, 216.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für
	I[1])	II[2])	$C_{18}H_{14}N_4O_3$
C	64.97	64.87	64.67
H	4.12	4.32	4.19
N	16.65	17.10	16.76.

Demnach kommt dem Körper die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 - N = N \\ C_6H_5 - N = N \end{matrix} > C_6H(OH)_3$$

zu, und seine Bildung erklärt sich durch die Vereinigung zweier Moleküle Diazobenzol mit einem Molekül Phloroglucin unter Wasseraustritt.

Paraazotoluolphloroglucin,

$$\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 . N = N \\ CH_3 . C_6H_4 . N = N \end{matrix} > C_6H(OH)_3,$$

wird auf gleiche Weise erhalten wie das Benzolderivat und unterscheidet sich von demselben nur durch eine lebhafter rothe Farbe und die Fähigkeit in langen, feinen Nadeln zu krystallisiren. In conc. Schwefelsäure ist diese Verbindung mit carmoisinrother Farbe löslich. Sie hat ein sehr starkes Färbevermögen für Schafwolle und Seide und gibt je nach der Dauer des Ausfärbens gelbe bis zinnoberrothe Töne.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{18}N_4O_3$
C	66.60	65.94	66.29
H	5.17	5.19	4.97
N	15.62	15.57	15.47
O	—	—	13.26.

Paraazophenolphloroglucin.

Salpetersaures Paradiazophenol und Phloroglucin geben einen rothbraunen Niederschlag, welcher ein Gemenge zweier Verbindungen ist, von denen die eine in Weingeist löslich, die andere unlöslich ist. Nach der Trennung mit siedendem Alkohol wurde jedes Produkt mehrmals aus Benzol umkrystallisirt.

1) In Alkohol lösliches Paraazophenolphloroglucin,

$$HO . C_6H_4 - N = N - C_6H_2(OH)_3 + 3H_2O.$$

Rothes, krystallinisches Pulver, in conc. Schwefelsäure und Alkalien mit dunkel orangerother Farbe löslich.

Die Analysen wurden mit der bei 120° C. getrockneten Substanz vorgenommen, bei welcher Temperatur das Krystallwasser noch nicht entweicht.

[1]) Aus Anilin, Phloroglucin und salpetrigsaurem Kali.

[2]) Aus Diazoamidobenzol und Phloroglucin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4 + 3H_2O$
C	48.04	48.00
H	5.48	5.33
N	9.33	9.33
O	—	37.33.

2) In Alkohol unlösliches Paraazophenolphloroglucin,

$$HO.C_6H_4 - N = N - C_6H_2(OH)_3.$$

In trockenem Zustande grüne, metallglänzende, amorphe Masse. Zur Reinigung aus der kirschrothen Lösung in conc. Schwefelsäure mit Wasser als rother Niederschlag gefällt. Auch die Lösung in Alkalien ist roth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_4$
C	58.23	58.54
H	4.11	4.06
N	11.61	11.38
O	—	26.02.

Azoderivate des Naphtylamins.

Azobenzol-, Paraazotoluol- und Paraazophenolnaphtylamin können durch Vermischen der verdünnten weingeistigen Lösungen der schwefelsauren Diazokörper mit alkoholischer Naphtylaminlösung dargestellt werden. Sofort beginnt eine Ausscheidung nadelförmiger, die Flüssigkeit ganz erfüllender Krystalle der Schwefelsäureverbindungen der neuen Azoderivate, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist rein erhalten werden.

Daraus lassen sich die freien Basen durch Zusatz von Ammoniak als gelbbraune Niederschläge abscheiden. Sie werden auf einem Filtrum gesammelt, gewaschen, abgepresst, getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt.

Schwefelsaures Azobenzolnaphtylamin,

$$2(C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6.NH_2).H_2SO_4 + 4H_2O.$$

Mikroskopische, sammtschwarze Nadeln, welche sich in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter und mit carmoisinrother Farbe auflösen, von Aether aber gar nicht aufgenommen werden. Alkalien zerlegen das Salz unter Abscheidung der Basis.

	Gefunden	Ber. f. $C_{32}H_{28}N_6SO_4$
C	—	64.86
H	—	4.72
N	14.00	14.19
SO_4	16.55	16.22.

Die Wasserbestimmung durch Trocknen bei 110° ergab:

		Ber. f. $C_{32}H_{28}N_6SO_4 + 4H_2O$
H_2O	10.46	10.84.

Paraazotoluolnaphtylamin,
$CH_3 . C_6H_4 - N = N - C_{10}H_6 . NH_2$.

Rubinrothe Krystallblätter vom Schmelzpunkte 145°. In Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Benzol unlöslich.

	Gefunden	Berechnet
C	78.08	78.16
H	5.79	5.75
N	16.55	16.09.

Schwefelsaures Salz. Stahlblaue Nadeln, die beim Trocknen auf 105° unter Verlust von 3 Mol. Wasser schön grün werden. Die weingeistige Lösung ist carmoisinroth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{17}H_{15}N_3)H_2SO_4 + 3H_2O$
H_2O	8.79	8.01.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{17}H_{15}N_3)H_2SO_4$
C	65.80	—
H	5.16	–
N	13.55	13.95
SO_4	15.48	15.56.

Paraazophenolnaphtylamin,
$HO . C_6H_4 - N = N - C_{10}H_6 . NH_2 + 3H_2O$.

Orangefarbige, zu Büscheln vereinigte, mehrere Linien lange Nadeln vom Schmelzpunkte 170°.

Beim Trocknen verlieren sie zwei Moleküle Krystallwasser und werden dabei dunkelbraun, das dritte Molekül geht bei 100° noch nicht fort.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{13}N_3O + H_2O) + 2H_2O$
H_2O	11.78	11.35.

Für die bei 100° getrocknete Substanz:

	Gefunden	Ber. f. $C_{16}H_{13}N_3O + H_2O$
C	68.16	68.33
H	5.35	5.33
N	15.26	14.95
O	—	11.39.

Schwefelsaures Salz, $2(C_{16}H_{13}N_3O)H_2SO_4 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. In Weingeist mit blauer, in verdünnter Essigsäure mit blauvioletter Farbe löslich. In Wasser nahezu unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{16}H_{13}N_3O)H_2SO_4 + 6H_2O$
H_2O	15.00	14.75.

Das Wasser wurde durch Trocknen auf 120° bestimmt. Die trockene Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_{16}H_{13}N_2O)H_2SO_4$
C	—	61.54
H	—	4.49
N	13.13	13.47
O	—	5.12
SO_4	15.84	15.38.

62. Zd. H. Skraup: Oxydationsprodukte der Chinabasen.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlicht Hr. Königs eine Untersuchung über die Oxydation des Cinchonins mittelst Chromsäure, die von mir erzielte Resultate so nahe berührt, dass ich mich veranlasst sehe, über meine Arbeit schon heute zu berichten, so unabgeschlossen deren Ergebnisse in mehr als einer Richtung auch sind.

Frühere Untersuchungen über die Zusammensetzung des Cinchonins, sowie über dessen Spaltung in Ameisensäure und Cinchotenin machten es mir wahrscheinlich, dass die Cinchoninsäure Weidel's, falls sie überhaupt ein Zerfallsprodukt und nicht etwa ein durch Kohlenstofffixirung entstandenes Derivat ist, die ihr von Weidel beigelegte Formel nicht besitzen dürfte.

Zunächst habe ich die Säure untersucht, die sich unter den Produkten der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die erwähnte Chinabase findet, die von Caventou und Willm als Carboxycinchoninsäure zuerst beschrieben wurde, von der Weidel annahm, dass sie Cinchoninsäure sei, und von der ich schon früher mitgetheilt habe, dass sie erst bei energischerer Operation also aus dem Cinchotenin entstehe.

Weidel's Vermuthung hat sich bestätigt, nur habe ich die caffeïnartig krystallisirende Säure, die nach jenem wasserfrei sein soll, auch nach wochenlangem Liegen an freier Luft wasserhaltig gefunden. Der Trockenverlust war jedoch bei verschiedenen Präparaten nicht ganz constant und schwankte zwischen 7.4—8.2 pCt., welche Zahlen der Formel $C_{10}H_7NO_2 + H_2O$, die 9.4 pCt. verlangt, am nächsten kommen, jedenfalls aber darthun, dass auch die freien Krystallnadeln der Cinchoninsäure mit Wasser anschiessen, welches an trockener Luft theilweise entweicht. Saure Salze der Cinchoninsäure darzustellen, wollte mir nicht gelingen.

Um über die Molekulargrösse der Säure, deren Zusammensetzung durch Analyse der bei 100⁰ getrockneten Substanz, ihres Kupfer- und Silbersalzes controlirt und thatsächlich der einfachsten Formel $C_{10}H_7NO_2$ entsprechend gefunden wurde, Klarheit zu bekommen, habe ich den Methyläther derselben (aus dem Silbersalz und Jodmethyl durch Erhitzen im verschlossenen Rohr auf Wasserbadtemperatur) dargestellt, in der Hoffnung, dass derselbe leichter vergasbar sei, als die freie Säure, die, in ganz minimaler Quantität erhitzt, sich zwar mit Leichtigkeit und anscheinend unverändert verflüchtigt, nicht aber, wenn ihr Gewicht auch nur einige Milligramme beträgt. Die Ausführung der Dampfdichtebestimmung scheiterte bisher an dem Umstande, dass der in Aether und Alkohol ziemlich leicht lösliche Methyläther aus allen bisher versuchten Lösungsmitteln nur überaus schwierig krystallisirt und deshalb auch nicht in genügender Quantität rein dargestellt werden konnte. Erwähnt sei noch, das derselbe in nicht ganz reinem Zustande lebhaft roth gefärbt ist, ähnlich wie Nitroprussidnatrium, sich mit weit weniger intensiver Farbe auflöst und centimeterlange, gut ausgebildete Prismen bildet.

In der Absicht, die Cinchoninsäure in grösseren Mengen zu beschaffen, habe ich geradeso wie Königs die Oxydation mit Chromsäure versucht.

Schon vor mehreren Jahren fand ich, dass bei gemässigter Einwirkung von Chromsäure auf Cinchonin (2 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. $C_{19}H_{22}N_2O$) ausser einer bedeutenden Menge einer Base, die ihrer vom Cinchonin theilweise abweichenden Eigenschaften halber von Rochleder und mir als ein Oxydationsprodukt angesehen wurde, sich aber, wie ich vor Kurzem mittheilte, als unverändertes Cinchonin herausgestellt hat, eine in Wasser schwer lösliche Säure entstehe, die ich aber damals nicht näher untersuchte. Dieselbe erwies sich nun als identisch mit Cinchoninsäure, und nach einigen Versuchen, bei denen die sich bildende Säure als Silber- oder Kupfersalz abgeschieden und gewogen wurde, fand ich folgende Verhältnisse am vortheilhaftesten, mit denen die von Königs gewählten sehr gut übereinstimmen.

Auf 10 Th. Cinchonin wurden 21 Th. Chromsäure und die zur Lösung des Chromoxydes nothwendige Menge Schwefelsäure genommen und in nicht zu verdünnter Lösung gekocht, bis die Farbe derselben rein grün geworden war. Die Reaction beginnt erst in der Wärme und verläuft, wie auch Königs angiebt, unter Kohlensäureentwickelung. Bei Anwendung von Chromsäure ist die Ausbeute an Säure gradatim kleiner; wird mehr Oxydationsmittel genommen, so bleibt die Reaction endlich stehen und die Farbe des Kolbeninhalts auch bei länger fortgesetztem Kochen missfarbig, ein Zeichen des Chromsäureüberschusses.

Die Säure wurde aus der Oxydationsflüssigkeit entweder geradeso abgeschieden, wie auch Königs verfuhr, oder auch derart, dass mit Ammoniak heiss gefällt wurde. Es gelingt ziemlich leicht den Punkt genau zu treffen, wo weder Chromsalz noch Chromoxyd in Lösung ist. Die filtrirte Salzlösung wird dann durch Abdampfen im Wasserbade verarbeitet, wobei unter Ammoniakverlust die freie Säure sich abscheidet, oder auch durch Zusatz von etwas Essigsäure, einer genügenden Menge von Kupferacetat und Einengen bis etwa auf's halbe Volum, wobei das in Wasser so gut wie unlösliche Kupfersalz sich abscheidet und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende. In einem Versuche, wo die Abscheidung der Säure vermittelst Ausfällen mit Silbernitrat ohne vorhergehendes Einengen erfolgte, wurden über 50 pCt. des angewendeten Cinchonins an wasserfreier Säure (als Silbersalz gewogen) erhalten, in einem zweiten vermittelst des Kupfersalzes 43 pCt.

Es mag gleich hier erwähnt werden, dass Cinchonidin [1]), genau in derselben Weise behandelt, ebenfalls eine gleich erfreuliche Ausbeute an Cinchoninsäure liefert, welche auch durch Oxydation des Cinchotenins und des Cinchotenidins erhalten wird, bei welch letzteren zwei Körpern eine Kohlensäureentwickelung nicht statthat, die beim Cinchonidin geradeso wie beim Cinchonin eintritt.

Dieser Umstand macht es mehr denn wahrscheinlich, dass die Bildung von Kohlensäure bei der Oxydation des Cinchonins und seiner Isomeren mit Chromsäure einem analogen Processe zuzuschreiben ist, wie die Bildung von Ameisensäure bei gemässigter Einwirkung von übermangansaurem Kali, und dass sie nicht Folge tief eingreifender Processe ist. Ich habe mich vergeblich bemüht, unter den mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukten Cinchotenin aufzufinden, und erklärt sich dies dadurch, dass übermangansansaures Kali schon in der Kälte und bei grosser Verdünnung einwirkt, die Chromsäure aber erst in der Wärme und bei gesteigerter Concentration, wobei die primär gebildeten Produkte, Ameisensäure und Cinchotenin, sogleich weiter verändert werden, ersteres zu Kohlensäure verbrannt, letzteres in Cinchoninsäure und andere, bisher nicht gekannte Produkte gespalten wird.

Bezüglich letzterer verdient es mitgetheilt zu werden, dass bei der Oxydation aller vier genannter Basen flüchtige Produkte saurer Natur gebildet werden.

Es lag nahe, auch das Chinin und das Conchinin in diese Untersuchung mit einzubegreifen, und wurde gefunden, dass auch diese Substanzen von Chromsäure unter Kohlensäureentwickelung erst in der

[1]) Ebenso die aus einem „Homocinchonidinsulfat" des Handels gewonnene Base.

Wärme angegriffen werden und neben mit Wasserdampf übergehenden Säuren je eine nicht flüchtige Säure in ganz beträchtlicher Menge liefern, die von der Cinchoninsäure bestimmt verschieden sind; ob dieselben untereinander identisch sind oder nicht, muss erst festgestellt werden.

Nicht unmöglich ist es, dass die Verschiedenheit der Cinchoninsäure mit der aus dem Chinin darstellbaren Substanz mit den Resultaten der im Juni v. J. von den Herren Butlerow und Wischnegradsky vorläufig mitgetheilten Arbeit im Zusammenhange steht, nach der aus dem Chinin nicht Chinolin entsteht, wie aus dem Cinchonin, sondern ein anderer, höher siedender Körper.

Ich bin damit beschäftigt, die neben der Cinchoninsäure aus dem Cinchonin, Cinchonidin, dem Cinchotenin und Cinchotenidin entstehenden Produkte, sowie jene, die beim analogen Process aus dem Chinin und dem Conchinin deriviren, festzustellen.

Ist der obige Vergleich zwischen der Oxydation mit Kaliumpermanganat und jener mit Chromsäure richtig, so müssten die Nebenprodukte aus dem Cinchonin identisch oder doch nahe verwandt sein mit jenen aus dem Cinchotenin, und jene des Cinchonidins mit denen des Cinchotenidins.

Was speciell die Cinchoninsäure betrifft, so habe ich den Schmelzpunkt derselben, der bisher nicht angegeben ist, bei 256° (uncorr.) gefunden. Die Säure erweicht bei etwa 245, färbt sich dunkel, schmilzt endlich plötzlich und erstarrt beim Abkühlen zu einer dunkelkrystallinischen Masse. In verdünnter Salzsäure gelöst und auf kleines Volumen verdampft, liefert sie prachtvolle, meist sternförmig gruppirte, lange Nadeln einer Salzsäureverbindung, die von überschüssiger Salzsäure durch Abpressen befreit und mit viel Wasser zusammengebracht, Cinchoninsäure regenerirt, und letztere auf länger fortgesetztem Trocknen im Wasserbade unter Salzsäureabspaltung liefert.

Das Kalksalz der Cinchoninsäure, mit Aetzkalk trocken destillirt, lieferte mir, geradeso wie es Königs beschreibt, ausser reichlichen Mengen einer öligen Flüssigkeit, die die Chinolinreactionen lieferte, einen kleinen Antheil von Krystallen, die nicht näher untersucht wurden.

Mit Rücksicht auf diese Reaction, mit Beziehung auf den Umstand, dass die Cinchoninsäure aus dem Cinchonin und Cinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$, dann dem Cinchotenin und Cinchotenidin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, entsteht und in Mengen, die eine secundäre Reaction nicht wahrscheinlich machen, glaube ich mich bestimmt dahin aussprechen zu können, dass sie die Formel $C_{10}H_7NO_2$ besitzt und Chinolinmonocarbonsäure ist.

Weidel hat nun gerade die doppelte Formel gewählt, weil ihm die Cinchoninsäure bei der Einwirkung von Salpetersäure im ge-

schlossenen Rohre Chinolsäure, $C_9H_6N_2O_4$, und Cinchomeronsäure, $C_{11}H_8N_2O_6$, lieferte. Die Zusammensetzung der letzteren scheint mir nun zweifelhaft geworden zu sein, da aber Weidel zweifellos festgestellt hat, dass die Chinolsäure ein Chinolin-, die Cinchomeronsäure ein Pyridinderivat ist, erscheint mir eine neuerliche Untersuchung letzterer, respective die Umwandlung von Cinchoninsäure in die beiden vermeintlichen Spaltungskörper von grossem Interesse.

Ich vermuthe nämlich, dass die Cinchomeronsäure eine Pyridendicarbonsäure, $C_7H_5NO_4$, ist, deren Zusammensetzung mit den Analysen Weidel's zum Theil gut übereinstimmt. Bestätigt sich dies, so ist eine Beziehung zwischen dem Chinolin und dem Pyridin gewonnen, die an jener zwischen Naphtalin und Benzol ein Analogon findet, und es erhielte dann die Ueberführung der Cinchomeronsäure und deren Oxyderivat in stickstofffreie Körper, wie sie Weidel gelang, erhöhte Bedeutung.

Durch Vorstehendes hoffe ich um so mehr mir die ungestörte Vollendung dieser vorläufig mitgetheilten Arbeit gesichert zu haben, als die bisher angedeuteten Resultate in Verfolgung früherer Beobachtungen erreicht wurden. Auf die seiner Zeit von Hrn. O. Hesse angerathene „Beruhigung", betreffend die von mir angezweifelte Verschiedenheit von Cinchonidin und Homocinchonidin, werde ich demnächst ausführlich antworten.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben, Februar 1879.

---

63. E. W. Büchner: Beitrag zur Kenntniss des Ultramarins.

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Behandlung der Elemente Natrium, Aluminium und Silicium im Schwefelwasserstoffstrom bei höherer Temperatur erhielt ich eine schwarze Masse, welche, nachdem dieselbe mit Wasser ausgewaschen und dann für sich an der Luft stark erhitzt wurde, in Ultramarinblau überging. Krystalle konnten im Letzteren unter dem Mikroskop nicht nachgewiesen werden. Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, diese Reaction weiter zu studiren und zu verfolgen, und werde weitere Mittheilungen machen, sobald meine Untersuchungen hierüber weit genug gediehen sind. Betreffs der Constitution des Ultramarins lässt sich aus diesen Versuchen einstweilen wohl soviel mit Bestimmtheit sagen, dass Schwefelmetalle in demselben nicht vorhanden sind.

Die nach dem Glühen von Aluminium, Silicium und Natrium und dem Auswaschen erhaltene, schwarze Masse, in welcher selbst bei 800facher Vergrösserung keine blauen Partikelchen wahrzunehmen

waren, geht nach dem Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrom oder in chlorsaurem Kali in ein selbst mit dem blossen Auge deutlich wahrnehmbares Blau über.

64. G. Schultz: Ueber die Constitution des Phenanthrens.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 3. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einem Jahre[1]) machte ich die Mittheilung, dass die von Griess aus Metanitrobenzoësäure dargestellte, sogenannte Diamidodiphensäure in der That diesen Namen verdient, da es mir gelungen war, dieselbe in Diphensäure überzuführen. Ich zeigte, dass die Amidosäure durch Behandeln mit salpetriger Säure und darauf folgendes Kochen mit Jodwasserstoffsäure eine Dijoddiphensäure liefert, welche letztere durch Reduction mit Natriumamalgam in Diphensäure übergeht. Es war mir jedoch nicht gelungen, die so erhaltene Diphensäure in vollständig reinem Zustande darzustellen, weil ihr hartnäckig harzige Produkte anhafteten, die auch bei oft wiederholtem Umkrystallisiren nicht zu entfernen waren. (Ein analoger Fall liegt ja bekanntlich bei der Gewinnung von Benzoësäure aus Chlorsalylsäure vor.) Beweisend schien mir aber auch für die Anwesenheit von Diphensäure das Verhalten der von mir erhaltenen jodfreien Säure bei der Destillation mit Kalk, da hierbei Diphenylenketon gebildet wurde.

Nach den Untersuchungen von Fittig und Gebhard[2]) liefert nun aber auch die Isodiphensäure bei derselben Reaction Diphenylenketon, und es schien zweifelhaft, ob das von mir mit Natriumamalgam aus Dijoddiphensäure dargestellte Reductionsprodukt wirklich Diphensäure oder eine isomere Säure sei.

Ich habe daher meine Versuche wiederholt und dabei folgende Resultate erhalten.

Wird das aus Dijoddiphensäure und Natriumamalgam, Wasser und etwas Essigsäure erhaltene, harzige Reactionsprodukt in Essigsäureanhydrid gelöst, so krystallisiren bei längerem Stehen glänzende, farblose Blättchen von Diphensäuranhydrid heraus, welche beim Kochen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure reine Diphensäure liefern. Der Schmelzpunkt der letzteren wurde bei 228—229° gefunden, und änderte sich derselbe nicht bei weiterem Umkrystallisiren. Bei derselben Temperatur schmilzt nun aber auch die reine, aus Phenanthrenchinon dargestellte Diphensäure und nicht bei 226°, wie in der vorigen Publication erwähnt ist.

---

[1]) Diese Berichte XI, 215.

[2]) Annalen der Chemie 198, 158.

Hiermit ist also der Beweis geliefert, dass die von Griess aus Metanitrobenzoësäure dargestellte Diamidodiphenyldicarbonsäure Dimetaamidodiphensäure ist.

Nun erhielt R. Struve[1]) bei der Reduction von Dinitrodiphensäure aus Dinitrophenanthrenchinon mit Zinn und Salzsäure eine Diamidodiphensäure, welche er für verschieden von der Säure aus Metanitrobenzoësäure hielt, weil die von ihm dargestellte Verbindung amorph ist, den Schmelzpunkt 250—251° (uncorr.) zeigt und bei der Destillation ihrer salzsauren Verbindung mit Natronkalk ein bei 155 bis 157° schmelzendes Diamidodiphenyl liefert, während die Griess-sche Diamidodiphensäure sich in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet, die theilweise schon gegen 170° schmelzen und hierbei in eine neue Amidosäure (nach Griess) übergehen, und bei der Destillation ihres Bariumsalzes mit Aetzbaryt in Benzidin übergeführt wird.

Ich habe nun gefunden, dass die von Struve erhaltene Säure vollständig mit der von Griess dargestellten übereinstimmt.

Es zeigt jede der beiden Diamidodiphensäuren folgendes Verhalten.

1) Beim Versetzen der concentrirten, beim längeren Kochen oder heftigen Schütteln der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes mit Essigsäure wird die Säure als amorphes, weisses, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver abgeschieden. Wird jedoch die verdünnte, heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit Essigsäure angesäuert und der Ruhe überlassen, so krystallisirt nach mehrtägigem Stehen die Säure in kurzen, concentrisch gruppirten Nadeln aus.

2) Die Säure zeigt beim Erhitzen bis gegen 170° eine theilweise Schmelzung, ist jedoch bei 270° noch nicht vollständig geschmolzen. Struve hat in seiner Publication offenbar bei der Angabe des Schmelzpunktes 250—251° die Diamidodiphensäure mit der von ihm kurz vorher beschriebenen Dinitrodiphensäure, deren Schmelzpunkt er nicht erwähnt, verwechselt. Dinitrodiphensäure schmilzt aber nach Hummel[2]) bei 248—249°, nach meinen Beobachtungen bei 253°.

3) Wird die mit salpetriger Säure aus der Amidosäure dargestellte Tetrazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure gekocht, so entsteht die bei 262° schmelzende Dijoddiphensäure.

	Berechnet	Gefunden
Jod	51.41 pCt.	51.19 pCt.

4) Bei der Destillation der Säure mit gebranntem oder gelöschtem Kalk, des Barium- oder Kalksalzes mit oder ohne Baryt oder Kalk, der Salzsäureverbindung mit Natronkalk entsteht Benzidin,

[1]) Diese Berichte X, 75.
[2]) Annalen der Chemie 193, 131.

	Gefunden	Berechnet
C	78.28 pCt.	78.26 pCt.
H	6.55 -	6.52 - ,

und eine bei 157° schmelzende Base. Letztere ist nicht, wie Struve annimmt, ein Diamidodiphenyl, sondern Diamidofluoren [1]).

	Berechnet	Gefunden
C	79.59 pCt.	79.45 pCt.
H	6.12 -	6.44 - .

Mit salpetriger Säure entsteht Fluoren.

Hiermit hoffe ich nun bewiesen zu haben, dass Diamidodiphensäure aus Diphensäure (aus Dinitrodiphensäure) mit der aus Metanitrobenzoësäure identisch ist.

Da nun aber beim Erhitzen derselben mit Kalk etc. unter Abspaltung von Kohlensäure Benzidin entsteht, und lezteres Diparaamidodiphenyl ist, so folgt, dass die Diamidodiphensäure Diparaamidodiorthocarboxyldiphenyl und dass das Phenanthren Diorthodiphenylenacetylen ist.

Ausführliche Mittheilungen über die vorstehenden Versuche werden theilweise nächstens in den Annalen der Chemie veröffentlicht werden.

Strassburg i. E., den 31. Januar 1879.

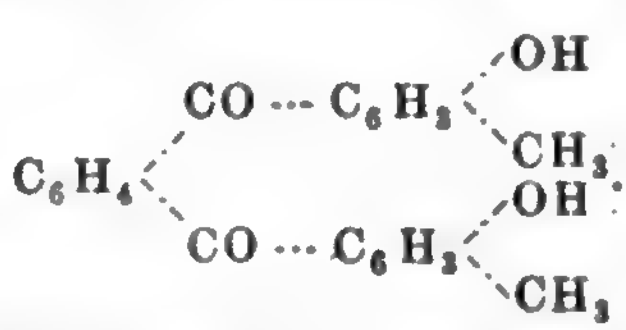
---

65. Georg Fraude: Ueber das Phtaleïn des Orthokresols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 8. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem sind die Resultate einer Arbeit über die Phtaleïnverbindungen des Orthokresols kurz zusammengestellt, welche im Anschluss an die Baeyer'schen Untersuchungen über die Phtaleïne unternommen worden ist, und demnächst in Liebig's Annalen ausführlicher erscheinen wird.

Phtaleïn des Orthokresols, 

Das zu den Versuchen dienende Orthokresol wurde gewonnen aus einem aus der Weiler'schen Fabrik stammenden, ziemlich reinen Orthotoluidin, welches nochmals dem Bindschädler'schen Reinigungsverfahren unterworfen wurde. Aus 3½ kg Rohmaterial wurden circa 1300 g reines Orthokresol erhalten.

Zur Darstellung des Phtaleïns werden 2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 2 Th. Zinntetrachlorid 8—10 Stunden auf 120° erhitzt.

[1]) Ueber diese Base werden in kurzer Zeit nähere Angaben gemacht werden.

Die Schmelze wird durch überhitzten Wasserdampf von unzersetztem Kresol befreit und in Natronlauge gelöst, aus der unfiltrirten Lösung mit Salzsäure gefällt, nochmals in Natronlauge gelöst, filtrirt und wiederum mit Salzsäure ausgefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen löst man in Alkohol, kocht längere Zeit mit Kohle und lässt die filtrirte Lösung in sehr viel Wasser tröpfeln. Nach längerem Stehen setzt sich das Phtaleïn in fleischroth gefärbten Krystallkrusten ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer löslich in Benzol. In Alkalien löst es sich mit violetter Farbe. Schmp. 213—214°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	76.2 pCt.	76.3 pCt.
H	5.3 -	5.2 - .

Beim längeren Erwärmen des Phtaleïns für sich oder mit Phtalsäureanhydrid mit grossem Ueberschuss von Schwefelsäure auf 160° werden Anthrachinonderivate gebildet.

Dem Essigsäureanhydrid und dem Benzoylchlorid gegenüber verhält es sich wie das Phenolphtaleïn: es werden bei längerem Kochen die Diacet- resp. Dibenzoylverbindungen gebildet.

Diacetylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$.

Wird erhalten durch mehrstündiges Kochen des Phtaleïns mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Die Flüssigkeit wird mit dem 5—6fachen Volum Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Die Acetverbindung scheidet sich in blendend weissen, amorphen Massen aus, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Aceton. Schmp. 73—75° C. Die Analyse eines mehrfach gereinigten Präparates ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	72.12 pCt.	72.55 pCt.
H	5.00 -	5.10 - .

Dibenzoylorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}O_4[C_7H_5O]_2$.

Es bildet sich, wenn Phtaleïn längere Zeit mit Benzoylchlorid gekocht wird. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Produkt mit Wasser ausgekocht und mit verdünnter Sodalösung 24 Stunden stehen gelassen. Das getrocknete Rohprodukt, aus Benzol mehrmals umkrystallisirt, liefert glänzende, kleine Prismen, welche an der Luft unter Verlust von Benzol verwittern. Schmp. 195—196°. Bei der Analyse wurden gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C	78.0 pCt.	77.9 pCt.
H	4.9 -	4.7 - .

Einwirkung von Brom auf das Phtaleïn des Orthokresols.

Aus der Untersuchung von Baeyer ist bekannt, dass das Phenolphtaleïn bei der Einwirkung von Brom hauptsächlich ein Tetrasubstitutionsprodukt liefert. Das Kresolphtaleïn zeigt dem Brom gegenüber ein etwas abweichendes Verhalten.

Je nach der Menge des angewandten Broms resultiren im Wesentlichen 2 Körper. Bei Anwendung geringer Mengen Brom erhält man ein wahres Substitutionsprodukt des Phtaleïns und zwar ein Dibromkresolphtaleïn. Es wird hierdurch wahrscheinlich gemacht, dass die CH_3-Gruppe denselben Platz in den der Substitution zugänglichen Ringen einnimmt, wie eines der Bromatome im Tetraphenolphtaleïn. Aehnliche Erfahrungen macht man bei der Nitrirung, wo beim Kresolphtaleïn ein Disubstitutionsprodukt gebildet wird, während beim Phenolphtaleïn höhere Produkte entstehen.

Ganz anders verläuft dagegen die Reaction bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom. Es wird hierbei ein Kresolrest des Phtaleïns als Bromkresol abgespalten, und man erhält einen Körper, der einer anderen Klasse von Verbindungen angehört, deren zuerst bekannter Repräsentant das von A. Baeyer [1]) dargestellte Monoresorcinphtaleïn, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.OH \\ CO - C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}\right.$, ist.

Dibromorthokresolphtaleïn, $C_{22}H_{16}Br_2O_4$.

Man löst Phtaleïn in 10 Theilen Alkohol und tröpfelt allmälig 1 Theil Brom hinzu. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird vom Brom und sich durch secundäre Zersetzung bildenden Bromkresol durch Wasserdampf befreit und durch häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es löst sich in verdünnten, ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe. Schmp. 255° C. Beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 150° wird es in Monobrommethyloxyanthrachinon verwandelt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	52.0 pCt.	52.3 pCt.
H	3.4 -	3.1 -
Br	32.0 -	31.7 - .

Einfach gebromtes Monoorthokresolphtaleïn,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.OH \\ CO - C_6H_2Br(CH_3)OH. \end{matrix}\right.$$

Man erhält es, wenn man zu einer Lösung von 1 Th. Phtaleïn in 10 Th. Alkohol allmälig ein Gemisch von 6 Th. Brom und 6 Th.

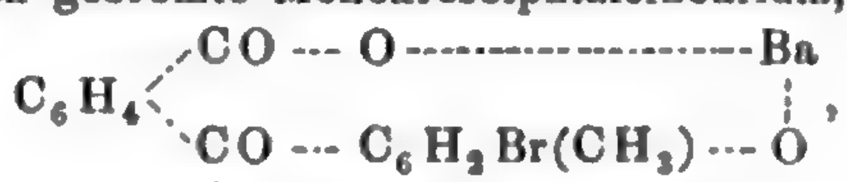
[1]) Ann. Chem. Pharm. 183, S. 23.

Eisessig bringt. Nach mehrtägigem Stehen wird der ausgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt, ausgesaugt und mit Aether gewaschen. Die fast weissen, kleinen, prismatischen Krystalle werden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper löst sich farblos in verdünnten Alkalien. Durch Erwärmen mit überschüssiger conc. Schwefelsäure auf 130—140° wird er sehr glatt in Methylbromoxyanthrachinon übergeführt. Beim Schmelzen mit Pyrogallol oder Resorcin erhält man Körper, die sich mit dunkelrother Farbe in Natronlauge lösen, durch Zinkstaub in dieser Lösung reducirt werden und die Phtalidinreaction geben. Man hat es hier jedenfalls mit den gemischten Phtaleïnen zu thun. Schmelzp. 228° C. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	53.6	53.7
H	3.6	3.2
Br	23.6	23.8.

Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde das Barytsalz dargestellt und die Wirkung des Phosphorpentachlorids studirt. Das Barytsalz wird erhalten, wenn das Monophtaleïn in Barytwasser gelöst und überschüssiger Baryt durch Kohlensäure entfernt wird. Beim Abdampfen erhält man kleine, gelb gefärbte Krystalle.

Das einfach gebromte Monokresolphtaleïnbarium,



	Verlangt	Gefunden
Ba	29.1	28.9.

Die Wirkung des Phosphorpentachlorids beginnt schon bei 70°. Man verreibt 3 Theile des Monophtaleïns mit 5 Theilen Phosphorpentachlorid und erhitzt 2 Stunden auf 120°. Nach dem Erkalten wird mit Aether extrahirt und die Aetherlösung in flachen Gefässen auf Wasser gegossen. Es setzt sich ein Oel ab, das allmälig zu einem festen Körper erstarrt, der aus Eisessig umkrystallisirt wird. Derselbe ist Brommonokresolphtaleïnchlorid, $C_{15}H_{10}O_3BrCl$. Schmp. 208°.

	Gefunden	Berechnet
C	50.2 pCt.	50.9 pCt.
H	3.0 -	2.8 - .

Dinitroorthokresolphtaleïn.

Löst man Phtaleïn in 80—100facher Menge conc. Schwefelsäure und giebt tropfenweise Salpetersäure hinzu, so geht die dunkelorangerothe Farbe plötzlich in gelb über.

Man giesst in Wasser und krystallisirt die sich ausscheidenden Flocken aus Alkohol um. Mit grösster Leichtigkeit erhält man dieses Produkt ausserdem, wenn man in eine ätherische Phtaleïnlösung sal-

petrige Säure leitet. Es scheidet sich das Nitroprodukt sofort krystallisirt aus. Schmp. 240°.

	Gefunden	Berechnet
N	6.9 pCt.	6.4 pCt.

Kocht man Dinitrophtaleïn einige Zeit mit Natriumsulfhydrat, so wird es reducirt. Das hierbei entstehende Amidophtaleïn, ein in mehrfacher Beziehung interessanter Körper, wurde nicht näher untersucht.

Antrachinonderivate.

Methyloxyanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_3$. 2 Th. Kresol, 3 Th. Phtalsäureanhydrid, 100 Th. conc. Schwefelsäure werden sehr langsam auf 160° erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, die Lösung in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden Flocken abfiltrirt und nach dem Trocknen mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers wird das Rohprodukt in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. Durch Sublimation erhält man ein reines Präparat in goldgelb glänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen.

Es löst sich in Baryt- und Kalkwasser mit rothbrauner Farbe ohne Lacke zu geben, analog dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Es lässt sich ferner aus dem Phtaleïn selbst darstellen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.57 pCt.	75.6 pCt.
H	4.31 -	4.2 - .

Brommethyloxyanthrachinon, $C_{15}H_9BrO_3$.

4 Th. Dibromphtaleïn, 1 Th. Phtalsäureanhydrid, 100 Th. conc. Schwefelsäure werden 5—6 Stunden auf 150° erhitzt, die Flüssigkeit in Wasser gegossen und die sich ausscheidenden Flocken ähnlich behandelt, wie es beim Methyloxyanthrachinon angegeben ist. Schmp. 205°.

	Gefunden	Berechnet
Br	24.9 pCt.	25.2 pCt.

Methylalizarin, $C_{15}H_{10}O_4$.

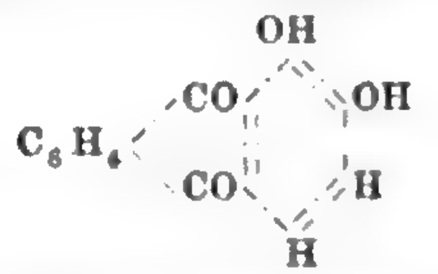
Wird aus dem Methyloxyanthrachinon durch längeres Erwärmen bei 200° C. mit überschüssigem Kali erhalten. Man löst die Schmelze in Wasser und fällt durch Salzsäure unreines Alizarin, welches mit Aether extrahirt wird. Nach Verdampfen der ätherischen Lösung erhält man durch Sublimation ein reines Präparat in glänzenden, dunkel orangefarbenen Nadeln. Auf gleiche Weise wird es aus dem Monobrommethyloxyanthrachinon erhalten. Schmp. 250—252°. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	70.42 pCt.	70.8 pCt.
H	3.9 -	3.9 - .

Es ist identisch mit dem dem zuerst von Otto Fischer[1]) aus dem Methylanthrachinon dargestellten.

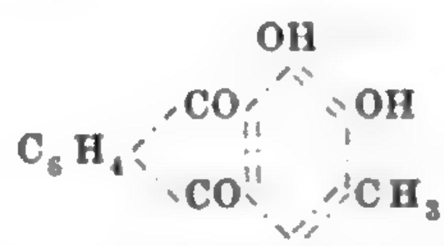
Theoretisches.

Die Synthese des Methylalizarins einerseits aus dem Methyloxyanthrachinon, andererseits aus dem Brommethyloxyanthrachinon gestattet nun bestimmte Schlüsse für die Stellung der einzelnen Gruppen in dem einen Ring der Anthrachinonderivate zu ziehen. Geht man aus von der Baeyer'schen Formel des Alizarins,



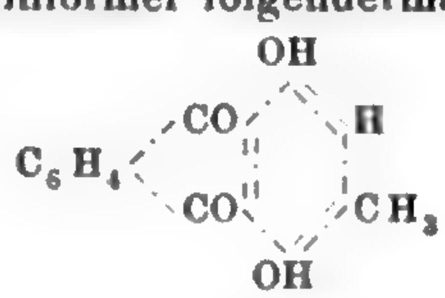
,

so wird die Constitution des Methylalizarins ausgedrückt durch die Formel:



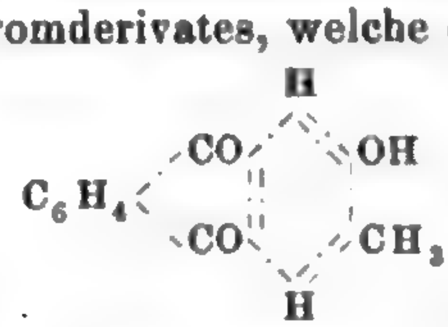
,

da kein Grund dafür spricht, dass in dem Methylderivat, welches die grössten Aehnlichkeiten mit dem gewöhnlichen Alizarin besitzt, die gegenseitige Stellung der Hydroxylgruppen zu den Ketongruppen eine andere ist. Es steht dies in Uebereinstimmung mit der von Nietzky[2]) für das Methylchinizarin aufgestellten Formel. Derselbe erhielt dasselbe durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Toluhydrochinon und drückt die Constitution desselben mit Zugrundelegung der Baeyer'schen Chinizarinformel folgendermassen aus:

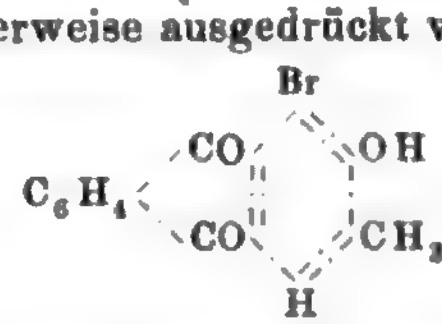


.

Durch die Feststellung der Formel des Methylalizarins erhält man ferner Aufschluss über die Constitution des Methyloxyanthrachinons und seines Bromderivates, welche consequenterweise ausgedrückt wird durch



und



.

Man kann ferner einen Rückschluss ziehen für die Stellung der OH-Gruppe im gewöhnlichen und im Erythrooxyanthrachinon. Das von mir dargestellte Methylderivat ist in seinem ganzen

[1]) Diese Berichte VIII, 676. [2]) Ebendaselbst X, 2014.

Verhalten analog dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon. Dieses sowohl wie das rothe liefern das gleiche Alizarin. Im gewöhnlichen würde sich daher die Hydroxyl- zu einer Ketongruppe in der Metastellung befinden, im Erythrooxyanthrachinon in benachbarter Stellung. Es wird diese Auffassung bestätigt durch die[1]) Liebermann'sche Synthese des Erythrooxyantrachinons aus dem Oxyhydroanthranol $C_{14}H_{12}O_2$. Durch Oxydation dieses Körpers wird das Erythroderivat erhalten. Das Oxyhydroanthranol wurde erhalten durch Reduction des Chinizarins.

Vergegenwärtigt man sich, dass das Methyloxyanthrachinon ebenfalls aus dem Phtaleïn, das Brommethyloxyanthrachinon aus dem Dibromphtaleïn dargestellt werden kann, und dass besonders der Uebergang des Monophtaleïns in das entsprechende Anthrachinonderivat ein ganz glatter ist, so lassen sich auch Schlüsse ziehen auf die Constitution des Phtaleïns selbst und seines Bromderivates. Es bleiben allerdings noch zwei Möglichkeiten, entweder steht die Methylgruppe zur Ketongruppe in der Meta- und das Hydoxyl in Parastellung oder umgekehrt das Methyl in der Para- und das Hydroxyl in der Metastellung. Im Bromphtaleïn befindet sich das Brom zum Hydroxyl stets in der Orthostellung.

Phtalin-, Phtalidin- und Phtalideïnverbindungen des Orthokresols.

Orthokresolphtalin, $C_{22}H_{20}O_4$.

Durch mehrstündiges Kochen einer alkalischen Phtaleïnlösung mit Zinkstaub erhalten. Man giesst nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure, filtrirt und löst das ausgeschiedene Phtalin in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird in viel Wasser gegossen und das sich allmälig flockig absetzende Phtalin aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen bei 150° wurde es analysirt.

	Gefunden	Berechnet
C	75.26 pCt.	75.86 pCt.
H	6.19 -	5.74 - .

Schmp. 214—215°.

Dibromorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}Br_2O_4$,

wird durch Kochen einer alkalischen Lösung des Bromphtaleïns mit Zinkstaub oder durch directe Bromirung des Phtaleïns erhalten. Man löst 1 Th. Phtalin in 10 Th. Alkohol und giebt langsam 1 Th. Brom hinzu. Schmp. 236°.

	Gefunden	Berechnet
C	51.9 pCt.	52.1 pCt.
H	3.7 -	3.5 -
Br	31.6 -	31.6 - .

[1]) Diese Berichte X, 611 und XI, 1611.

Diacetylorthokresolphtalin, $C_{22}H_{18}O_4(C_2H_3O)_2$,
wird erhalten durch Kochen des Phtalins mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Man giesst in Wasser, extrahirt mit Aether, lässt die Lösung über Wasser verdampfen und krystallisirt das sich ausscheidende Rohprodukt mehrmals aus Aceton um. Krystallinisches, weisses Pulver, Schmp. 138—140°.

	Gefunden	Berechnet
C	71.1 pCt.	72.2 pCt.
H	5.8 -	5.5 - .

Orthokresolphtalidin und -phtalideïn.

Das Phtalidin wird erhalten, wenn das Phtalin mit concentrirter Schwefelsäure verrieben wird. Beim Eingiessen der Schwefelsäurelösung in Wasser scheidet sich das Phtalidin in grüngelben, amorphen Massen aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und zeigt die Lösung die charakteristische, schöne, grüne Fluorescenz.

Eine alkalische Lösung des Phtalidins wird bei längerem Stehen an der Luft oxydirt. Durch Säuren wird das entstandene Phtalideïn in rostfarbenen Flocken abgeschieden. Ebenfalls erhält man es nach den von A. Baeyer für die entsprechende Phenolverbindung gegebenen Vorschriften. Die geringsten Mengen färben conc. Schwefelsäure tief violett.

---

66. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure[1]).

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der Techn. Hochschule.]

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

V. Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure.

Seite 134 der Berichte dieses Jahrgangs findet sich eine Notiz „über die Formel der Glyoxylsäure". Der Inhalt derselben veranlasst mich, einer schon weit vorgeschrittenen, wenn auch noch nicht abgeschlossenen Untersuchung Einiges zu entnehmen und an dieser Stelle mitzutheilen.

Wird die kalte, concentrirte, wässrige Lösung der Glyoxylsäure mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, die Lösung hierauf in den Exsiccator gestellt, so scheidet sie nach einiger Zeit durchsichtige Krystalle aus, welche sich zu grossen Krusten vereinigen. Die Krystalle sind das Ammoniaksalz der Glyoxylsäure. Werden sie längere Zeit der Luft ausgesetzt, so färben sie sich etwas gelb. Das Salz löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. Die Lösung reagirt neutral

[1]) Die einschlägige Literatur und einige weitere Erfahrungen, welche ich beim Wiederholen früher geschilderter Reactionen gesammelt habe, sollen in einer ausführlichen Abhandlung eingehend berücksichtigt werden.

und wird von Chlorcalciumlösung gefällt. Der erzeugte Niederschlag krystallisirt aus heissem Wasser in den Formen des glyoxylsauren Calciums. Beim Kochen der Lösung des krystallisirten, glyoxylsauren Ammoniums entweichen grosse Mengen Ammoniak und Kohlensäure, während eine braun gefärbte, sauer reagirende Flüssigkeit zurückbleibt.

Fügt man indessen zu einer alkoholischen Lösung der Glyoxylsäure, unter möglichster Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung, nach und nach alkoholisches Ammoniak, so entsteht eine weisse, pulvrige Fällung. Diese lässt sich durch Umrühren der Flüssigkeit (siehe unten) sehr leicht zu einem Klumpen vereinigen und in dieser Form aus der Flüssigkeit entfernen. Der Niederschlag[1]) wurde zunächst mit absolutem Alkohol ausgewaschen und, da er selbst, seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen, nicht untersucht werden konnte, in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in der Kälte über Schwefelsäure concentrirt. Sie verwandelt sich in einen dicken, gelbbräunlichen Syrup und krystallisirt nicht. Der Syrup wurde mit Wasser verdünnt. Die Lösung reagirt schwach alkalisch. Sie wurde mit Essigsäure neutralisirt (2 Tropfen Säure genügen auf 7 g Niederschlag), alsdann mit Chlorcalcium versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag ausgefällt wird, der in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist. Auch in siedendem Wasser lösen sich nur kleine Mengen des Salzes und zwar anscheinend nicht unzersetzt auf. Die Analysen und das Verhalten desselben liessen dasselbe als amidoglyoxylsaures Calcium erkennen, demnach war seine Muttersubstanz, die oben erwähnte Fällung, amidoglyoxylsaures Ammonium. Wird die wässrige Lösung dieser Substanz gekocht, so entweicht ebenfalls viel Kohlensäure und Ammoniak. Mit der Untersuchung der zurückbleibenden, sauer reagirenden Lösung bin ich noch beschäftigt.

Noch ist des ammonikalisch-alkoholischen Filtrates zu gedenken. Diese Flüssigkeit ist anfangs schwach gelb gefärbt. Sie nimmt nach einigem Stehen an der Luft einen tief purpurvioletten Farbenton an und scheidet zugleich kleine Mengen eines dunklen (stark lichtabsorbirenden) Pulvers ab. Dieses Pulver giebt einen rothen Strich, löst sich sehr schwer mit kirschrother Farbe in kaltem Wasser, leicht mit scharlachrother Farbe in verdünnter Salzsäure. —

Die von dem Pulver abfiltrirte Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen einen sauren, schön gefärbten Syrup, dem ich den Farbstoff bis jetzt noch nicht zu entziehen vermochte, da er in die Salzniederschläge mit eingeht und diese zum Theil schön färbt. —

Den Ausbau der geschilderten Reaction behalte ich mir vor, um so mehr, als derselbe ein Complement bildet zu meiner Untersuchung

[1]) 20 g Glyoxylsäure liefern durchschnittlich 8—9 g Niederschlag.

über die Einwirkung von Ammoniak und Amidoderivaten[1]) auf Brenztraubensäure[2]) und hoffentlich einige Aufschlüsse giebt über die Natur der eigenartigen Körper, der muthmasslichen Abkömmlinge eines Aldehydes $C_8H_8O_5$.

Braunschweig, 4. Februar 1879.

---

67. H. Köhler: Ueber die Bestandtheile der ätherischen Oele einiger Ericeen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 4. Februar; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Das hiesige chemische Laboratorium verdankt der Liberalität des Hrn. Dr. de Vrij eine ebenso seltene als reichhaltige Sammlung ätherischer Oele. Es fanden sich darunter die Oele von *Gaultheria punctata* und *Gaultheria leucocarpa* und zwar in so ansehnlichen Quantitäten, dass eine vollständige Untersuchung davon bequem ausgeführt werden konnte. Es schien mir nicht ganz ohne Interesse, zu sehen, ob diese Oele, deren Zusammensetzung bis dahin meines Wissens noch nicht ermittelt ist, die nämlichen Bestandtheile enthalten, wie das bekannte Wintergrünöl (*Oleum gaultheriae procumbentis*), ob sie also ebenfalls wesentlich aus dem Methylester der Salicylsäure bestehen, oder ob sie vielleicht höhere Homologe davon bilden. In nachfolgenden Zeilen erlaube ich mir, die Resultate dieser Untersuchung der Gesellschaft mitzutheilen.

Oleum gaultheriae punctatae.

Dies Oel war eine klare, etwas dickliche Flüssigkeit von braungelber Farbe und dem bekannten, obschon etwas intensiveren Geruch des Wintergrünöls. Nach einer Angabe des Hrn. Dr. de Vrij, welcher das Oel auf seine optischen Eigenschaften untersuchte, ist dasselbe indifferent gegen das polarisirte Licht. Beim Destilliren geht es unzersetzt und fast vollständig zwischen 221—222° (corr. 223°) über, (Zincke'sches Thermometer) und bildet dann eine farblose Flüssigkeit, von starkem Lichtbrechungsvermögen und angenehmem, aromatischem Geruch. Der aus wenigen Tropfen bestehende Vorlauf roch kohlenwasserstoffartig und erinnerte an die höheren Homologen des Benzols. Als Rückstand blieb bei der Destillation eine ausserordentlich geringe Menge eines braunen, harzigen Körpers, der wohl aus dem Farbstoff und anderen kleinen Verunreinigungen des Oeles be-

---

[1]) Auch Orthotoluidin wirkt wie Anilin auf Brenztraubensäure. Interessant dürfte auch die Reaction mit Picolin verlaufen. Doch steht mir diese Base nicht zu Gebote.

[2]) Diese Berichte X, 362, 818, 1517. Ann. Chem. u. Pharm. 188 u. 191.

stehen dürfte. Jedenfalls lässt sich sagen, dass zum Mindesten 99 pCt. des Oeles zwischen 221—222° (uncorr.) übergehen. Es lag nach alledem auf der Hand, dass man es auch hier mit einem Ester der Salicylsäure zu thun hatte, nur war noch zu entscheiden, ob die Flüssigkeit aus dem Methyl- (Sp. 224°) oder Aethylester (Sp. 221°) bestehe. Zwei Versuche, eine Elementaranalyse und eine Verseifung, zeigten, dass das Erstere der Fall war. Die Verbrennung nach der Glaser'schen Methode ergab aus 0.3985 g Substanz 0.9225 g Kohlensäure und 0.1870 g Wasser. Die Theorie hingegen verlangt:

		Theorie:	Analyse:
C_9	108	63.09 pCt.	63.12 pCt.
H_{10}	10	5.25 -	5.21 -
O_3	48	31.66 -	—
	166	100.00.	

Zur Verseifung wurden auf der Handwage 5 g des Destillats in einem Kölbchen abgewogen und mit concentrirter Kalilauge versetzt. Es schied sich sogleich eine schneeweisse, krystallinische Masse aus, die sich beim nachherigen Erwärmen wieder vollkommen löste. Etwa ½ des Kolbeninhalts wurde darauf abdestillirt, um den gebildeten Alkohol zu isoliren. Aus dem Rückstand wurde die Salicylsäure mit überschüssiger Salzsäure ausgefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben hierauf etwa 4.6 g Salicylsäure vom genauen Schmelzpunkt 155—156°, während die Theorie für den Methylester 4.6, für den Aethylester hingegen 3.9 g verlangt. Das bei der Verseifung erhaltene Destillat zeigte schwach den bereits Eingangs erwähnten Kohlenwasserstoffgeruch und schmeckte alkoholisch. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure war darin das Auftreten von Aldehyd nicht zu constatiren, wohl aber zeigte sich der stechende Geruch nach Ameisensäure. Zur Isolirung des im Vorlauf enthaltenen, leichter flüchtigen Körpers, wurde, wie dies von Cahours[1]) für das Wintergrünöl angegeben worden ist, das Oel direct mit Kalilauge destillirt. Das erhaltene Destillat opalisirte schwach und liess auch auf Zusatz von viel Wasser keine Ausscheidung mehr wahrnehmen. Der beim fractionirten Destilliren erhaltene Vorlauf wurde ebenso behandelt, ohne dass indessen ein anderes Resultat erzielt worden wäre. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass diese Spur einer Beimischung aus Gaultherilen bestehen wird, wie dies von Cahours für das Oel der *Gaultheria procumbens* gefunden worden ist. Das Oel der *Gaultheria punctata* zeigt also im Wesentlichen dieselben Bestandtheile wie das Wintergrünöl.

Oleum gaultheriae leucocarpae.

Dieses Oel lag mir in bereits rectificirtem Zustande vor. Es bildete eine klare, fast farblose, ölige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 52, 331.

wie das vorher beschriebene Oel. Nach der Untersuchung des Hrn. Dr. de Vrij ist es ebenfalls inactiv gegen den polarisirten Lichtstrahl. Bei der fractionirten Destillation ging es bis auf den letzten Tropfen zwischen 221—223° (uncorr.) über und war alsdann vollständig farblos und von starkem Lichtbrechungsvermögen. Elementaranalyse und Verseifungsversuch gaben das nämliche Resultat wie im vorhergehenden Fall, dass nämlich auch dieses Oel aus dem Methylester der Salicylsäure besteht.

Elementaranalyse. 0.1496 g Substanz ergaben 0.3413 g Kohlensäure und 0.0730 g Wasser.

	Theorie:	Analyse:
C_9	63.09 pCt.	62.70 pCt.
H_{10}	5.25 -	5.42 -
O_3	31.66 -	—
	100.00 pCt.	

Beim Verseifen erhielt ich aus 3 g des Esters 2.8 g Salicylsäure (Schmelzp. 155—156°), was mit der Theorie fast genau übereinstimmt. —

Die vorstehende Untersuchung verdankt ihre Entstehung der Anregung des Hrn. Prof. Oudemans, dem ich für seine freundliche Unterstützung hierbei meinen besten Dank ausspreche.

Delft, am 1. Februar 1879.

---

68. L. C. de Coppet: Ueber die beim Zusammenbringen von wasserfreiem, schwefelsaurem Natron und Wasser hervorgebrachte Wärmeentwickelung.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir beobachtete Erscheinung (Compt. rend. 79, 167), dass wasserfreies, schwefelsaures Natron, mit Wasser zusammengebracht, eine Temperaturerhöhung hervorbringen kann, welche den Siedepunkt des Wassers übersteigt, hat neulich Herr Thomsen (diese Berichte XI, 2042) durch die Annahme zu erklären gesucht, dass sich das Hydrat Na_2SO_4, H_2O bilde.

Dass dies jedenfalls ein Irrthum ist, und dass die Erklärung jener Erscheinung anderswo gesucht werden muss, lässt sich in folgender Weise zeigen. Bekanntlich nimmt die Löslichkeit des schwefelsauren Natrons über 33° mit steigender Temperatur ab. Erwärmt man sehr langsam in geschlossenem Gefässe eine bei 35 bis 40° gesättigte Lösung, so bilden sich harte, zuweilen durchsichtige Krystalle von wasserfreiem, schwefelsaurem Natron [1]).

---

[1]) Diese Krystalle verlieren, wenn man sie aus der Mutterlauge nimmt und mit Fliesspapier abtrocknet, nach mehrstündigem Erwärmen im trocknen Luftstrom bei 100° höchstens ein halbes Procent ihres Gewichtes.

Glaubersalzkrystalle schmelzen bekanntlich bei 33°. Man erhält dabei eine Lösung mit überschüssigem Salze in Form eines krystallinischen Pulvers. Diese Lösung kann, wie Loewel zuerst gezeigt hat, bis gegen 18° (in geschlossenen Gefässen) ohne Bildung des bekannten Hydrats Na_2SO_4, $7H_2O$ abgekühlt werden. Ob jenes krystallinische Pulver wasserfrei oder wasserhaltig sei, ist schwer zu entscheiden. Versucht man, es von der Mutterlauge zu trennen, so backt das Salz unter Erwärmung zu einer festen Masse zusammen, welche wechselnde Mengen (1 bis 2 Mol.) Wasser enthält.

Nizza, Februar 1879.

69. E. Schulze: Ueber das specifische Drehungsvermögen des Isocholesterins.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Wie früher von mir gezeigt wurde[1]), enthält das Wollfett neben Cholesterin einen zweiten Alkohol von gleicher Elementarzusammensetzung, welchen ich als Isocholesterin bezeichnet habe. Den über seine Eigenschaften früher gemachten Mittheilungen ist noch die Angabe beizufügen, dass er optisch wirksam ist und zwar rechtsdrehend (während Cholesterin bekanntlich nach links dreht). Eine ätherische Isocholesterinlösung, welche in 100 ccm 6.435 g Substanz enthielt, drehte in einem Soleil-Ventzke'schen Apparate in 200 mm langer Röhre 22.0° nach rechts. Eine halb so concentrirte Lösung drehte 11.25°; die Concentration scheint also nicht von wesentlichem Einfluss zu sein. Ein übereinstimmendes Resultat lieferte ein Isocholesterinpräparat von einer zweiten Darstellung; eine ätherische Lösung desselben, welche in 100 ccm 7.344 g Substanz enthielt, drehte in 200 mm langer Schicht 25.5°.

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich für das Isocholesterin $[\alpha]_D = +60°$ [2]).

70. Fr. Rüdorff: Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts pulveriger Körper.

(Eingegangen am 10. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes zahlreicher chemischer Verbindungen, welche von pulveriger Beschaffenheit oder in vielen Flüssigkeiten löslich sind, bietet oft erhebliche Schwierigkeiten.

[1]) Diese Berichte VI, 251.

[2]) Unter der Annahme, dass man die am Soleil-Ventzke'schen Apparate abgelesenen Grade mit 0.346 multipliciren muss, um die absolute Ablenkung der Polarisationsebene zu finden (man vgl. Landolt, Zeitschr. für analyt. Chemie VII, S. 9 und Tollens, diese Berichte IX, 493 und 616).

Mit Hülfe des folgenden Apparates bin ich zu befriedigenden Resultaten auf leichte Weise gelangt. Die Methode beruht auf demselben Princip, welches bereits von Say, Kopp und Regnault angewendet worden ist und der Construction der sogenannten Volumenometer zu Grunde liegt, nämlich das durch den zu untersuchenden Körper verdrängte Volumen Luft zu messen.



In dem nebenstehenden, aus Glas hergestellten Apparat sind die beiden Gefässe *n* und *m* durch einen engen Hals, welcher die Marke *s* trägt, verbunden. Das Gefäss *n* hat etwa 25, das Gefäss *m* 40 ccm Inhalt. Letzteres läuft in ein etwa 65 mm langes und 10 mm dickes Glasrohr aus, welches mit dem Hahn *t* verschliessbar ist und in einer engen Spitze endigt. An dem Gefässe *n* ist seitlich das Manometer *r* angesetzt, welches mit einer in Millimeter getheilten Scala versehen ist. Eine Kappe mit Glashahn *h* ist auf das Gefäss *n* aufgeschliffen. In dieses passt ein kurzes, einerseits geschlossenes Glasrohr, welches zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen dient. Der ganze Apparat ist der sicherern Handhabung wegen in ein Brett eingelassen, mit welchem er an einem eisernen Statif befestigt wird.

Zur Anstellung eines Versuches wird das Manometer *r* zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und ebenso das Gefäss *m* nebst Rohr bis in das Gefäss *n*. Durch momentanes Oeffnen des Hahnes *t* wird die Spitze mit Quecksilber gefüllt und dieses bis zur Marke *s* abgelassen. Hierauf wird das leere Glasrohr in das Gefäss *n* gebracht, die Kappe bei geöffnetem Hahn *h* fest aufgesetzt und letzterer geschlossen. Durch vorsichtiges Drehen des Hahnes *t* wird solange Quecksilber in ein untergestelltes Gefäss gelassen, bis das Manometer eine Verminderung des Druckes von etwa $\frac{1}{3}$ Atmosphäre anzeigt. Das Volumen des abgelassenen Quecksilbers wird am besten aus dem Gewicht desselben berechnet. Nachdem der Stand des Manometers genau notirt ist, wird ein zweiter Versuch in derselben Weise gemacht, nur wird das Glasrohr in *n*

mit der zu untersuchenden Substanz, deren Gewicht vorher ermittelt ist, gefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Stand des Quecksilbers im Manometer genau derselbe ist, wie im ersten Versuch, so dass also der Druck im Innern des Apparates in beiden Versuchen gleich ist. Aus zwei solchen zusammengehörigen Versuchen lässt sich das Volumen der verdrängten Luft berechnen.

Bezeichnet man den Abstand der Quecksilberoberflächen im Manometer mit m, den von einem Barometer abgelesenen Luftdruck mit b, so ist $b - m = d$ der Druck, unter welchem sich die Luft im Apparat befindet. Ferner sei q das Volumen des im ersten, q' das Volumen des im zweiten Versuch abgelassenen Quecksilbers. Mit v und v' sei das gesammte Volumen der Luft im ersten und zweiten Versuch bezeichnet. Das Volumen des Röhrenabschnittes, in welchem das Quecksilber in dem einen Manometerschenkel steigt, sei x, dann verhält sich:

$$1)\ v : v + q - x = b - m : b \text{ und}$$
$$2)\ v' : v' + q' - x = b - m : b.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, wenn man schliesslich $b - m = d$ setzt:

$$v - v' = \frac{(q - q')\,d}{m};$$

$v - v'$ ist aber das Volumen des zu untersuchenden Körpers. Es lässt sich dieses also aus den Werthen q, q', m und b berechnen.

Um ein Urtheil über die Genauigkeit der Methode zu gewinnen, wurde zunächst das Volumen eines massiven Glaskörpers bestimmt, dessen Gewicht 16.049 g betrug. In sechs Versuchen fand ich das Volumen:

6.455 6.449 6.470 6.466 6.446 6.439 ccm,

und als Mittel hieraus ergiebt sich 6.4525, während das Volumen mit Hülfe der hydrostatischen Wage zu 6.453 ccm gefunden wurde.

Das Volumen eines hohlen Glaskörpers fand ich mit Hülfe des Apparates = 3.385, mit der hydrostatischen Wage = 3.382 ccm.

Nachdem auf diese Weise die Genauigkeit der Methode als eine sehr befriedigende erwiesen war, wurde das spec. Gewicht einiger chemischer Verbindungen bestimmt, welche wenigstens zum Theil noch nicht Gegenstand einer derartigen Untersuchung gewesen waren. Ich fand für folgende Verbindungen die nebenstehenden spec. Gewichte als die Mittel aus mehreren Messungen:

Kupfervitriol kryst.	2.330
Steinsalz von Wielizka	2.137
Oxalsäure kryst.	1.531
Benzoësäure, sublimirte	1,337
Salicylsäure, dialysirte	1.443
Trinitrophenol kryst.	1.813

Chloralhydrat kryst.	1.901
Fuchsin kryst.	1.220
Toluidin	1.046
Thymol kryst.	1.069
Asparagin kryst.	1.552.

Der eben beschriebene Apparat, welcher von dem als geschickten Glasbläser bekannten Hrn. Fl. Müller in Berlin angefertigt ist, empfiehlt sich vor anderen zu ähnlichem Zweck construirten noch dadurch, dass man zur Anstellung der Versuche höchstens 1 kg Quecksilber bedarf.

---

71. W. Königs: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In meiner kürzlich in diesen Berichten XII, 97 erschienenen Mittheilung „über Oxydationsprodukte des Cinchonins" habe ich aus Versehn zwei Stellen fortgelassen.

Seite 101, Zeile 5 von oben ist statt: „so erhält man aus dem Filtrat vom Phosphor" zu lesen: „so erhält man durch Zusatz von kohlensaurem Natron aus dem Filtrat vom Phosphor," und Seite 101, Zeile 19 von oben muss es statt: „mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag" heissen: „mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen anfangs weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag."

---

72. Ernst Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Methylcrotonsäure und Angelicasäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

In dem letzten Hefte der Annalen der Chemie, welches mir so eben zugeht, findet sich eine Abhandlung der HH. Fittig und Pagenstecher: Beiträge zur Kenntniss der Angelicasäure und Tiglinsäure. Dieselbe veranlasst mich, einige Mittheilungen aus einer seit längerer Zeit mich beschäftigenden Versuchsreihe zu machen.

Nachdem ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. J. Berendes (diese Ber. X, 835) den Nachweis geliefert hatte, dass die Tiglinsäure des Crotonöls mit der zunächst von Frankland und Duppa (Annal. d. Ch. 136, 10) und später von Rohrbeck (Annal. d. Ch. 188, 230) dargestellten Methylcrotonsäure identisch ist, suchte ich der zweiten Säure dieser Reihe, der Angelicasäure, näher zu tre-

ten, indem ich mich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Sachtleben (Annal. d. Ch. 193, 87) bemühte, eine Säure von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & \\ & C = CH - COOH \\ CH_3 \diagup & \end{matrix}$$

synthetisch darzustellen, um so eventuell einen Schluss auf die Constitution der Angelicasäure zu ziehen. Diese Untersuchungen zeigten, dass es nicht gelingt, von der Isobutylameisensäure resp. der Oxyisobutylameisensäure zur Angelicasäure oder einer ihrer Isomeren zu gelangen. Um weitere Versuche der Synthese der Angelicasäure anzustellen, war nach diesem Ergebniss zunächst die Frage zu entscheiden, von welcher der drei übrigen, bis jetzt bekannten Valeriansäuren sich dieselbe ableitet.

Die Ueberführung der Angelicasäure in eine Valeriansäure ist bereits von Ascher (diese Berichte II, 685) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bewirkt worden, ohne dass jedoch dieser Chemiker die hierbei gewonnene Säure mit einer der bekannten vier isomeren Valeriansäuren identificirt hat. Ascher zweifelt indessen nicht daran, dass dieselbe mit der natürlich vorkommenden Valeriansäure identisch ist, weil die Angelicasäure und die Baldriansäure gemeinschaftlich in der Angelicawurzel vorkommen.

Nachdem jedoch von Demarçay (Compt. r. 83, 906) die interessante Beobachtung gemacht worden war, dass die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme in die isomere Methylcrotonsäure übergeht, gewann es sehr an Wahrscheinlichkeit, dass auch die Angelicasäure in nächster Beziehung zur Methyläthylessigsäure stehe, in welche die Methylcrotonsäure, wie meine früheren Versuche gezeigt haben (l. c.), leicht überzuführen ist. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Bei einem Vergleiche der aus Methylcrotonsäure und aus Angelicasäure durch Addition von Wasserstoff dargestellten Säuren hat sich eine vollständige Uebereinstimmung sowohl in den Eigenschaften der Säuren selbst als auch in denen ihrer Salze herausgestellt.

Die zu diesen Versuchen verwendete Methylcrotonsäure war grösstentheils aus Crotonöl gewonnen worden. Die Angelicasäure wurde aus der Angelicawurzel nach den Angaben von Meyer und Zenner (Annal. d. Ch. 55, 317) bereitet, da die aus römischem Chamillenöl erhaltenen festen Säuren fast nur aus Methylcrotonsäure neben kleinen Mengen von Angelicasäure bestanden. Das Mengenverhältniss zwischen Methylcrotonsäure und Angelicasäure (etwa 5 : 1) blieb dasselbe, als das römische Chamillenöl ohne Anwendung von Wärme durch alkoholische Kalilösung zerlegt wurde. Das zur Darstellung verwendete Chamillenöl war zum Theil ein selbst bereitetes. Nach diesem Ergebniss dürfte wohl anzunehmen sein, dass die Methylcrotonsäure bereits als solche in dem angewendeten Oele existirte und nicht

Chloralhydrat kryst.	1.901
Fuchsin kryst.	1.220
Toluidin	1.046
Thymol kryst.	1.069
Asparagin kryst.	1.552.

Der eben beschriebene Apparat, welcher von dem als geschickten Glasbläser bekannten Hrn. Fl. Müller in Berlin angefertigt ist, empfiehlt sich vor anderen zu ähnlichem Zweck construirten noch dadurch, dass man zur Anstellung der Versuche höchstens 1 kg Quecksilber bedarf.

---

71. W. Königs: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In meiner kürzlich in diesen Berichten XII, 97 erschienenen Mittheilung „über Oxydationsprodukte des Cinchonins" habe ich aus Versehn zwei Stellen fortgelassen.

Seite 101, Zeile 5 von oben ist statt: „so erhält man aus dem Filtrat vom Phosphor" zu lesen: „so erhält man durch Zusatz von kohlensaurem Natron aus dem Filtrat vom Phosphor," und Seite 101, Zeile 19 von oben muss es statt: „mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag" heissen: „mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen anfangs weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag."

---

72. Ernst Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Methylcrotonsäure und Angelicasäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

In dem letzten Hefte der Annalen der Chemie, welches mir so eben zugeht, findet sich eine Abhandlung der HH. Fittig und Pagenstecher: Beiträge zur Kenntniss der Angelicasäure und Tiglinsäure. Dieselbe veranlasst mich, einige Mittheilungen aus einer seit längerer Zeit mich beschäftigenden Versuchsreihe zu machen.

Nachdem ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. J. Berendes (diese Ber. X, 835) den Nachweis geliefert hatte, dass die Tiglinsäure des Crotonöls mit der zunächst von Frankland und Duppa (Annal. d. Ch. 136, 10) und später von Rohrbeck (Annal. d. Ch. 188, 230) dargestellten Methylcrotonsäure identisch ist, suchte ich der zweiten Säure dieser Reihe, der Angelicasäure, näher zu tre-

ten, indem ich mich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Sachtleben (Annal. d. Ch. 193, 87) bemühte, eine Säure von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C = CH - COOH$$

synthetisch darzustellen, um so eventuell einen Schluss auf die Constitution der Angelicasäure zu ziehen. Diese Untersuchungen zeigten, dass es nicht gelingt, von der Isobutylameisensäure resp. der Oxyisobutylameisensäure zur Angelicasäure oder einer ihrer Isomeren zu gelangen. Um weitere Versuche der Synthese der Angelicasäure anzustellen, war nach diesem Ergebniss zunächst die Frage zu entscheiden, von welcher der drei übrigen, bis jetzt bekannten Valeriansäuren sich dieselbe ableitet.

Die Ueberführung der Angelicasäure in eine Valeriansäure ist bereits von Ascher (diese Berichte II, 685) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bewirkt worden, ohne dass jedoch dieser Chemiker die hierbei gewonnene Säure mit einer der bekannten vier isomeren Valeriansäuren identificirt hat. Ascher zweifelt indessen nicht daran, dass dieselbe mit der natürlich vorkommenden Valeriansäure identisch ist, weil die Angelicasäure und die Baldriansäure gemeinschaftlich in der Angelicawurzel vorkommen.

Nachdem jedoch von Demarçay (Compt. r. 83, 906) die interessante Beobachtung gemacht worden war, dass die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme in die isomere Methylcrotonsäure übergeht, gewann es sehr an Wahrscheinlichkeit, dass auch die Angelicasäure in nächster Beziehung zur Methyläthylessigsäure stehe, in welche die Methylcrotonsäure, wie meine früheren Versuche gezeigt haben (l. c.), leicht überzuführen ist. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Bei einem Vergleiche der aus Methylcrotonsäure und aus Angelicasäure durch Addition von Wasserstoff dargestellten Säuren hat sich eine vollständige Uebereinstimmung sowohl in den Eigenschaften der Säuren selbst als auch in denen ihrer Salze herausgestellt.

Die zu diesen Versuchen verwendete Methylcrotonsäure war grösstentheils aus Crotonöl gewonnen worden. Die Angelicasäure wurde aus der Angelicawurzel nach den Angaben von Meyer und Zenner (Annal. d. Ch. 55, 317) bereitet, da die aus römischem Chamillenöl erhaltenen festen Säuren fast nur aus Methylcrotonsäure neben kleinen Mengen von Angelicasäure bestanden. Das Mengenverhältniss zwischen Methylcrotonsäure und Angelicasäure (etwa 5 : 1) blieb dasselbe, als das römische Chamillenöl ohne Anwendung von Wärme durch alkoholische Kalilösung zerlegt wurde. Das zur Darstellung verwendete Chamillenöl war zum Theil ein selbst bereitetes. Nach diesem Ergebniss dürfte wohl anzunehmen sein, dass die Methylcrotonsäure bereits als solche in dem angewendeten Oele existirte und nicht

erst durch Umwandlung von Angelicasäure erzeugt worden ist. Die HH. Fittig, Kopp und Pagenstecher, welche aus dem römischen Chamillenöl annähernd gleiche Mengen von Angelicasäure und Tiglinsäure erhielten, machen die gleiche Annahme.

Es ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen, dass es römische Chamillenöle giebt, welche bei der Verseifung nur Angelicasäure liefern, wie es nach den Untersuchungen von Gerhardt und Jaffé den Anschein hat.

Aus Angelicawurzel konnte nur eine feste Säure vom Schmelzpunkte 45° und vom Siedepunkte 184—185° (uncorr.) isolirt werden. Eine Säure vom Schmelzpunkte 64° wurde darin nicht aufgefunden.

Die verwendete Methylcrotonsäure schmolz, wie bereits früher angegeben, bei 64° und siedete zwischen 195 und 196° (uncorr.). — Die Ueberführung der Methylcrotonsäure in Methyläthylessigsäure habe ich früher in Gemeinschaft mit Hrn. Berendes durch 12stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° bewirkt. Die gleiche Operation führte ich zunächst mit der Angelicasäure aus. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, dass es sehr schwierig ist, die Concentration der Säure und die anzuwendende Temperatur derartig zu reguliren, dass durch den Jodwasserstoff nur eine Addition von Wasserstoff und nicht gleichzeitig eine tiefergreifende, von starker Gasentwicklung begleitete Zersetzung stattfindet.

Da ich durch frühere Versuche bereits festgestellt hatte, dass der Methylcrotonsäure die Fähigkeit abgeht, sich direct mit nascirendem Wasserstoff zu einer gesättigten Verbindung zu vereinigen, und ein Gleiches von Kekulé (Lehrbuch II, 275) für die Angelicasäure angegeben ist, so habe ich zunächst die Bibromverbindungen der Methylcrotonsäure und der Angelicasäure einer Reduction unterworfen.

Die beiden Bibromverbindungen, $C_5 H_8 Br_2 O_2$, waren durch directe Einwirkung von Brom auf die betreffenden, unter Wasser befindlichen Säuren in der früher beschriebenen Weise (diese Berichte X, 836) gewonnen worden. Neben der festen Dibromverbindung erhielt ich aus Methylcrotonsäure, ebenso wie bei meinen früheren Versuchen, eine kleine Menge einer öligen, bromhaltigen Säure, obschon chemisch reine Methylcrotonsäure zur Verwendung gelangt war. Die in gleicher Weise mit Angelicasäure ausgeführten Versuche lieferten eine klebrige, zähe Masse, aus der sich jedoch ebenfalls, wie bereits von Fittig angegeben, ein mit der festen Dibromverbindung der Methylcrotonsäure identisches Produkt isoliren liess. Zu den Reductionsversuchen fanden sowohl die reinen, festen Dibromverbindungen, als auch die klebrige, bei Einwirkung von Brom auf Angelicasäure resultirende Masse Verwendung. In allen Fällen ergab sich als Reductionsprodukt, übereinstimmend mit den Angaben von Pagenstecher, nur Methylcrotonsäure vom Schmelzpunkte 64°, gleichgültig, ob die Re-

duction mittelst Natriumamalgam oder durch Zink und verdünnte Schwefelsäure bewirkt wurde. Die Angelicasäure war somit hierbei, ohne dass bei den Versuchen eine Anwendung von Wärme stattgefunden hatte, in die isomere Methylcrotonsäure umgewandelt worden.

Die beiden Bibromverbindungen der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure erleiden bereits eine Zerlegung durch neutrales salpetersaures Silber. Fügt man zu der verdünnten, alkoholischen Lösung beider Verbindungen Silberlösung, so macht sich zunächst keine Trübung bemerkbar. Nach wenigen Secunden tritt jedoch eine Abscheidung von Bromsilber, begleitet von der Entwicklung eines schwachen, etwas stechenden Geruches, ein. Die Bestimmungen des auf diese Weise ausgeschiedenen Bromsilbers ergaben gegen die Theorie ein um 2—2.5 pCt. Brom zu niedriges Resultat. Das Fehlende dürfte wohl in Gestalt eines bromhaltigen Zersetzungsproduktes — vielleicht Monobrombutylen, dessen Bildung Pagenstecher bei der Einwirkung von kochendem Wasser oder von kohlensaurem Natron auf diese Bibromverbindungen beobachtete — abgespalten oder entwichen sein.

Da Vorversuche gezeigt hatten, dass die Additionsprodukte der Jodwasserstoffsäure mit Methylcrotonsäure und Angelicasäure — Hydrojodmethylcrotonsäure und Hydrojodangelicasäure — in saurer Lösung sich leicht reduciren lassen, so wurden diese Verbindungen zur Gewinnung grösserer Mengen von Valeriansäure verwendet.

Meine früheren Versuche haben bereits gezeigt, dass die Methylcrotonsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in eine Jodvaleriansäure — Hydrojodmethylcrotonsäure — vom Schmelzpunkte 86.5° übergeht. Diese Verbindung lässt sich einfacher, als damals beschrieben, fast quantitativ in folgender Weise erhalten. Zerriebene Methylcrotonsäure wird in einer verschliessbaren Flasche in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) übergossen und in das Gemisch bei 0° noch Jodwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Ueberlässt man die so resultirende, klare Lösung sich selbst, so erstarrt schon noch einigen Stunden die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Abfiltriren, Absaugen, Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Fliesspapier sich schon als ein nahezu reines Produkt erwies. Wurde Angelicasäure in gleicher Weise behandelt, so erfolgte auch hier etwa nach derselben Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, deren Menge durch nochmaliges Abkühlen auf 0° sich noch beträchtlich vermehrte, ohne dass jedoch die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Menge der in beiden Fällen ausgeschiedenen Produkte war annähernd die gleiche; sie betrug das Doppelte der angewendeten Säure.

Machte sich jedoch schon in der Krystallform der beiden Verbindungen ein wesentlicher Unterschied bemerkbar — die Hydrojodmethylcrotonsäure schied sich in feinen, glänzenden Blättchen ab, die

Hydrojodangelicasäure in compacteren Krystallen — so trat eine noch grössere Verschiedenheit in den Schmelzpunkten der beiden Säuren hervor. Die aus Methylcrotonsäure erhaltene Verbindung schmolz vor der Umkrystallisation bei 85°, nach derselben bei 86.5°; das aus Angelicasäure gewonnene Produkt zeigte vor dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 42—44°, nach der ersten Umkrystallisiren 44—45°, nach der zweiiten 45°, nach der dritten 46°, nach der vierten 46°. Ein kleiner Theil der Verbindung blieb jedoch stets bis gegen 76° ungeschmolzen. Beide Hydrojodverbindungen besassen die Zusammensetzung $C_5H_9JO_2$. Da die beiden Säuren durch kochendes Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, so geschah die Umkrystallisation theils aus Aether, theils durch Verdunsten im Vacuum der bei 30° gesättigten, wässerigen Lösung. Letztere Methode wurde namentlich bei den prismatischen Krystallen der Hydrojodangelicasäure, welche in kaltem Wasser bei weitem leichter löslich ist, als die Hydrojodmethylcrotonsäure, angewendet.

Obschon die Hydrojodangelicasäure nach dem Umkrystallisiren in ihrem äusseren durchaus den Charakter einer einheitlichen Substanz besass — sie schoss in wohl ausgebildeten, prismatischen Krystallen an — so scheint doch aus dem Verhalten beim Schmelzen hervorzugehen, dass sie ein Gemisch aus mehreren Körpern der Zusammensetzung $C_5H_9JO_2$, vielleicht aus viel Hydrojodangelicasäure mit wenig Hydrojodmethylcrotonsäure ist. Aus verdünnter, alkoholischer Lösung schied sich die Hydrojodangelicasäure meist als ein Oel aus, welches oft erst nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrte.

Diese Versuche zeigen, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylcrotonsäure und auf Angelicasäure in der oben beschriebenen Weise zwei von einander verschiedene Hydrojodverbindungen entstehen. Es erscheint dieses Resultat um so bemerkenswerther, als bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Angelicasäure unter den gleichen Bedingungen, nach den Versuchen von Pagenstecher etwa 60 bis 70 pCt. der theoretischen Menge an Hydrobrommethylcrotonsäure sich bilden, und nur in den Mutterlaugen vielleicht eine Hydrobromangelicasäure enthalten ist.

Lässt man Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gew.) bei Anwendung von Wasser auf Angelicasäure einwirken, so resultiren neben jener leichter schmelzbaren Hydrojodangelicasäure beträchtliche Mengen von Hydrojodmethylcrotonsäure (Schmp. 86.5°). — Beide Hydrojodverbindungen lieferten bei der Reduction mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2$, welche weder in dem Geruche, noch in dem Siedepunkte, noch in den spec. Gewichten, noch in ihrem Salzen — es wurden verglichen die Barium-, Calcium-, Silber-, Zink-, Mangan- und Kupfersalze — irgend welche

Verschiedenheiten zeigten, so das wohl an einer Identität der beiden Säuren nicht zu zweifeln ist.

Den Siedepunkt der aus Methylcrotonsäure gewonnenen Valeriansäure habe ich schon früher (diese Ber. X, 836) als zwischen 173 und 175° (uncorr.) liegend bestimmt, und kann ich diese Angaben, jetzt wo mir eine grössere Menge dieser Säure zur Verfügung stand, nur bestätigen. Nach Pagenstecher liegt der Siedepunkt der Hydrotiglinsäure bei 177° (Quecksilber ganz im Dampf).

Den gleichen Siedepunkt (173—175°) besass die aus Hydrojodangelicasäure erhaltene Verbindung.

Die specifischen Gewichte der Säuren wurden bei 17° zu 0.9405, bezüglich 0.93995 ermittelt; nach Pagenstecher bei 21° 0.941.

Die beiden aus Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure durch Reduction erhaltenen Säuren zeigen von den 4 bisher bekannten Valeriansäuren die grösste Uebereinstimmung mit der Methyläthylessigsäure, von der sie sich jedoch in dem Kalksalze, wie bereits die Versuche von Pagenstecher, die ich nur bestätigen kann, zeigen, unterscheiden. Auch bei den Bariumsalzen habe ich eine kleine Verschiedenheit beobachtet. Ueber die übrigen Salze der Methyläthylessigsäure liegen bisher keine Angaben vor.

Die Ueberführung der Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure in Valeriansäure ist keine quantitative. Aus den Destillationsrückständen konnten durch Ausschütteln mit Aether harzartige, in Alkalien lösliche Substanzen extrahirt werden, die jedoch bisher nicht in analysirbare Form gebracht werden konnten. Uebergiesst man Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure mit neutraler, salpetersaurer Silberlösung, so wird unter Entwickelung von Kohlensäure sofort alles Jod als Jodsilber abgeschieden. Gleichzeitig macht sich ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar. Das Jod wird von dem Silber quantitativ gebunden. Aus den von Jodsilber befreiten Lösungen konnten durch Ausschütteln mit Aether bträchtliche Mengen von Methylcrotonsäure (Schmp. 64°) ausgeschüttelt werden. Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure zeigten hierbei ein gleiches Verhalten. Es hatte somit auch hier, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur stattgefunden hatte, sich eine Umlagerung der Angelicasäure zu Methylcrotonsäure vollzogen.

Frisch gefälltes Silberoxyd scheint in der Kälte ähnlich einzuwirken, nur ist die Gasentwickelung eine ungleich beträchtlichere, als dies bei Anwendung von Silbernitrat der Fall ist. Aus den filtrirten Flüssigkeiten konnten in Folge dessen nur sehr kleine Mengen einer bei 64° schmelzenden Säure durch Aether ausgeschüttelt werden.

Die Zerlegung, welcher die Hydrojodangelicasäure und die Hydrojodmethylcrotonsäure zum Theil schon durch Silbernitrat, nahezu vollständig durch frisch gefälltes Silberoxyd in der Kälte erleiden, ent-

spricht vielleicht der Spaltung in Pseudobutylen und Kohlensäure, welche nach den Versuchen von Pagenstecher bei der Behandlung der Hydrobrommethylcrotonsäure mit kohlensaurer Natronlösung eintritt.

Die Umwandlung von Angelicasäure in Methylcrotonsäure scheint sich mit der Zeit auch schon bei der einfachen Aufbewahrung zu vollziehen. Ein Präparat von Angelicasäure, welches sich seit mehr als 25 Jahren in der Sammlung des hiesigen Universitätslaboratoriums befindet, und welches in seinem Aeusseren genau die Form der Angelicasäure besitzt, die ich zu vorstehenden Versuchen aus der Angelicawurzel bereitete, enthielt keine Angelicasäure mehr, sondern bestand jetzt nur aus reiner Methylcrotonsäure. In dem Verhalten der Angelicasäure ist eine gewisse Aehnlichkeit mit dem der β-Crotonsäure nicht zu verkennen. Ob die Angelicasäure aber in der That in unmittelbarer Beziehung zu diesen Säuren steht, sie entsprechend der Methyl-α-Crotonsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3 - CH = C - COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array},$$

vielleicht als eine Methyl-β-Crotonsäure:

$$\begin{array}{c} CH_2 = CH - CH - COOH \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_3 \end{array},$$

aufzufassen ist, mögen erst weitere Versuche, welche mich gegenwärtig beschäftigen, entscheiden.

Universitätslaboratorium Halle a. S., den 10. Februar 1879.

73. Otto N. Witt: Ueber Azoderivate des Diphenylamins und Diphenylnitrosamins.

(Gleichzeitig als 4. Mittheilung über aromat. Nitrosamine.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die vorliegende Arbeit bildete ursprünglich einen Theil einer grösseren Untersuchung, welche schon seit einiger Zeit ihrer Hauptsache nach fertig lag[1]) und zum Zwecke hatte, über die von mir erfundenen und von der Firma Williams, Thomas & Dower in Brentford und Fulham bei London im Grossen bereiteten neuen, sogenannten Azofarbstoffe das Wissenswertheste mitzutheilen. Da inzwischen von anderer Seite Untersuchungen über die grosse Mehrzahl dieser Körper veröffentlicht worden sind, so beschränke ich mich darauf, die bereits beschriebenen Körper hier lediglich ihrer technischen Vergleichung gegenüberzustellen und vollständigere Notizen

[1]) Diese Ber. X, 1509.

nur über das vom Diphenylamin sich ableitende Tropaeolin OO zu geben.

Von den in hiesiger Fabrik bereiteten Farbstoffen entsprechen

Tropaeolin Y dem sauren Natriumsalz der Oxyazobenzolsulfonsäure,

$$NaSO_3 . \overset{1.4}{C_6H_4} . N = N . \overset{1.4}{C_6H_4} OH,$$

Tropaeolin O dem sauren Natriumsalz der Metadioxyazobenzolsulfonsäure,

$$Na . SO_3 . \underset{1.4}{C_6H_4} . N = N . \underset{1.2.4}{CH_4}{}^{OH}_{OH},$$

Tropaeolin OO dem Kaliumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfonsäure,

$$Na . SO_3 . \underbrace{C_6H_4}_{1.4} . N = N . \underbrace{C_6H_4}_{1.4} . NH . C_6H_5,$$

Tropaeolin OOO No. 1 der α Oxynaphtylazophenylsulfonsäure,

$$H . SO_3 . \underbrace{C_6H_4}_{1.4} . N = N . C_{10}H_6OH,\ \alpha$$

Tropaeolin OOO No. 2 dem entsprechenden Derivate des β-Naphtols in Form seines Natriumsalzes,

$$Na . SO_3 . \underbrace{C_6H_4}_{1.4} . N = N . C_{10}H_6 . OH.\ \beta$$

Tropaeolin OOOO ist ein Isomeres der beiden letzteren und ein Einwirkungsprodukt des Diazobenzols auf eine unter eigenthümlichen Verhältnissen gebildete Naphtolsulfonsäure. Seine Darstellung hat sich als zu kostspielig erwiesen und ist daher zur Zeit nicht im Betriebe.

Aus Obigem geht hervor, dass ich als Tropaeoline alle gelben und orangerothen Farbstoffe bezeichne, welche durch Einführung der Sulfogruppe in Amido- oder Oxyazokörper entstehen. Dieselben werden in der Praxis nach ihrer Nuance mit den Buchstaben Y (yellow) und O (orange) unterschieden.

Der bei weitem schönste unter diesen Körpern ist das Tropaeolin OO. Derselbe erzeugt auf Wolle und Seide ein feuriges Goldgelb; in ihm sind die basischen Eigenschaften des Amidoazobenzols genügend abgestumpft, um seine Anwendung selbst in Gegenwart schwacher Säuren zu ermöglichen. Es ist dies ein Punkt von höchster Wichtigkeit für den Seiden- und Wollenfärber.

Die Muttersubstanz dieses Körpers ist das

Phenylamidoazobenzol.

Zur Darstellung dieses Körpers dient das nachfolgende Verfahren:

17 g Diphenylamin werden in
100 ccm Alkohol gelöst.

Diese Lösung wird auf 0° abgekühlt und alsdann die Auflösung von

14 g Diazobenzolchlorid in
50 ccm Alkohol

zugegossen. Eine solche Lösung wird durch Wechselzersetzung der theoretischen Mengen Anilin, Natriumnitrit und Salzsäure bereitet. Wenige Augenblicke nach der Mischung dieser Flüssigkeiten färbt sich der Inhalt des Kolbens unter Erwärmung gelb und später rothbraun. Man kühlt aufs sorgfältigste und tröpfelt zu der Mischung in dem Maasse, in dem die Intensität der Färbung wächst, eine alkoholische Lösung von reinem Trimethylamin [1]). Dabei ist zu beachten, dass stets nur soviel Trimethylamin zugegeben werden darf, als nöthig ist, um die freigewordene Salzsäure zu binden und ihren Einfluss auf das noch nicht angegriffene Diphenylamin zu verhindern. Niemals darf die Flüssigkeit bis zum Gelbwerden mit Trimethylamin versetzt werden, da in diesem Falle Schmierenbildung eintreten würde. Nach etwa anderthalb Stunden ist die Einwirkung soweit vorgeschritten, dass der Zusatz selbst eines Tropfens Trimethylamin sofortige Gelbfärbung hervorruft. Die Reaction ist alsdann beendet. Der Kolbeninhalt bildet eine dunkle Flüssigkeit, aus der sich grosse Tropfen eines dicken, schwarzbraunen Oeles abgeschieden haben. Auf Zusatz von viel kaltem Wasser fällt alles Phenylamidoazobenzol als schwarzes, nach einigen Tagen erstarrendes Oel aus. Es ist mir indessen nie gelungen, aus diesem Körper durch blosse Rekrystallisation ein reines Produkt zu bereiten. Etwas umständlich aber ganz rein erhält man dasselbe nach folgender Methode.

Man löst das Rohprodukt in reinem Benzol und leitet in die trockne Lösung trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung. Nach einiger Zeit filtrirt man die rothviolette Lösung von dem in grossen Krystallen ausgefallenen Chlorhydrat ab. Dieses letztere wird mit Benzol gewaschen, getrocknet und mit verdünntem Natronhydrat zerlegt. Die abgeschiedene, krystallinische Masse wird in Alkohol gelöst und (auf die von einer Operation herrührende Menge) mit

50 ccm Amylnitrit und
25 ccm Eisessig

versetzt, gelinde erwärmt und langsam abgekühlt. Die sich ausscheidenden, prachtvollen Nadeln des später zu beschreibenden Nitrosamins werden abfiltrit, mit Alkohol gewaschen und mit einer Mischung von gleichen Maasstheilen Alkohol und Salzsäure zum Sieden erhitzt. Man fällt die tiefviolette Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak oder Trimethylamin, und erhält schliesslich

[1]) Die grosse Löslichkeit des Trimethylamins und seines Chlorhydrates in Alkohol, sowie seine Umempfindlichkeit gegen salpetrige Säure machen dasselbe zu einem äusserst bequemen Reagenz.

durch zwei- bis dreimalige Krystallisation aus Aetheralkohol und niedrigst siedendem Petroleumbenzin reines Phenylamidoazobenzol.

Dasselbe krystallisirt in rein goldgelben, schimmernden Blättchen, aus Aetheralkohol in feinen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82°. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, zerfliesslich in Benzol. Heiss gesättigte Lösungen scheiden den Körper zunächst als rothes Oel aus. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Säuren prachtvoll violett und scheiden nach einiger Zeit die Salze in Form grauer Krystalle ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz durch Indigoblau in Rothviolett übergeht.

Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3$	Gefunden
C	79.12	79.66
H	5.49	5.92
N	15.39	— .
	100.00.	

Seine Bildungsweise, sowie der Umstand, dass durch Behandlung mit Reductionsmitteln Amidodiphenylamin und Anilin erhalten werden, berechtigen zur Annahme der nachfolgenden Structurformel:

$$C_6H_5 . NH . C_6H_4 . N : N . C_6H_5.$$

Durch Behandlung mit Amylnitrit und Säuren geht dieser Körper über in das entsprechende

Nitrosamin.

Dasselbe krystallisirt in prachtvollen, orangerothen, flachen Nadeln, welche in Alkohol nur sehr schwer, in Benzol und Eisessig aber leicht löslich sind. Die schönsten Krystalle erhält man aus Eisessig, welcher indessen bei längerem Kochen zerstörend einwirkt. Der Schmelzpunkt liegt bei 119.5°. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O$	Gefunden in Präp. versch. Darst. I	II
C	71.53	71.96	71.54
H	4.63	5.37	5.39
N	18.54	—	—
O	5.30	—	— .
	100.00.		

Dieser Körper verhält sich zum Diphenylnitrosamin wie der zuerst beschriebene zum Diphenylamin und besitzt die Formel

$$C_6H_5 . NNO . C_6H_4 N : N . C_6H_5.$$

Reagirt man auf Diphenylamin, anstatt mit Diazobenzol mit der Sulfosäure desselben, so entsteht

Tropaeolin OO.

Die freie Säure bildet stahlglänzende, graue, haarfeine Nadeln, welche in Wasser nur wenig mit blassrother Farbe, etwas mehr in Alkohol und Eisessig löslich sind. Sie ist eine starke Säure und bildet mit Metalloxyden wohlcharakterisirte Salze, welche sich durch grosse Schwerlöslichkeit auszeichnen. Im Handel findet sich namentlich das

Kaliumsalz. Dichroïtische, hell- und dunkelgoldgelb erscheinende, oft zolllange, flache Nadeln, die sich meist fächerförmig ordnen. Leicht löslich in heissem, reinem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Geringe Mengen von Mineralsalzen verringern die Löslichkeit ungemein. Mineralsäuren machen unter Violettfärbung die Säure frei. Darauf beruht die Anwendung dieses Körpers als Indicator[1]). Aus diesem Grunde verwendet auch der Färber meist Essig- anstatt Schwefelsäure in Verbindung mit diesem Farbstoff. Die folgenden Zahlen wurden bei der Analyse erzielt.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2SO_3K$	Gefunden I	II	III
C	55.25	55.32	55.65	55.70
H	3.58	4.34	2.96	3.80
N	10.73	—	—	—
S	8.18	—	—	—
O	12.28	—	—	—
K	9.98	—	—	—.
	100.00.			

Natriumsalz. Dem vorigen sehr ähnlich, aber weniger schön krystallisirend.

Ammoniumsalz. Dem Kaliumsalz zum Verwechseln ähnlich.

Trimethylaminsalz. Dieses ist das einzige leichtlösliche Salz. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich und bildet prachtvolle, grosse, goldglänzende, biegsame Blätter.

Barium- und Calciumsalz sind ganz unlösliche, gelbe Niederschläge. Ebenso die Salze der schweren Metalle.

Eine eigenthümliche Zersetzung zeigt das Anilinsalz. Dasselbe geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin plötzlich unter heftiger Reaction in Indulin $C_{18}H_{15}N_3$ über. Es ist dies eine neue Entstehungsweise dieses Körpers. Ich studire augenblicklich diese Reaction.

Bei der Reduction des Tropaeolins entstehen Sulfanilsäure und Amidodiphenylamin. Ich unterlasse die nähere Beschreibung dieses letzteren, da es mit andern Körpern demnächst in einer andern Notiz genau beschrieben werden wird.

Star Chemical Works, London W., Febr. 1879.

---

[1]) W. v. Miller, diese Berichte XI, 460.

74. F. v. Lepel: Ein neues Universalstativ für die Benutzung des Taschenspectroskopes.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Wenn man nicht in der beneidenswerthen Lage ist, Leuchtgas und Bunsenbrenner zur Verfügung zu haben, so bleibt die spectroskopische Prüfung auf Erden und Alkalien immer mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, denn man kann nicht jede Flamme benutzen, die in geeignete Verbindungen übergeführten Stoffe zu verflüchtigen — die leuchtenden selbstversändlich nicht und gewöhnliche Spiritusflammen deshalb nicht, weil sie zu kalt sind. Die Berzeliuslampen und die neuerdings für diesen Zweck construirten Aeolipilen sind etwas unbequem in ihrer Handhabung und etwas zu kostbar wegen des starken Bedarfs an Spiritus. — Ich glaube auf anderem Wege zum Ziele gelangt zu sein.

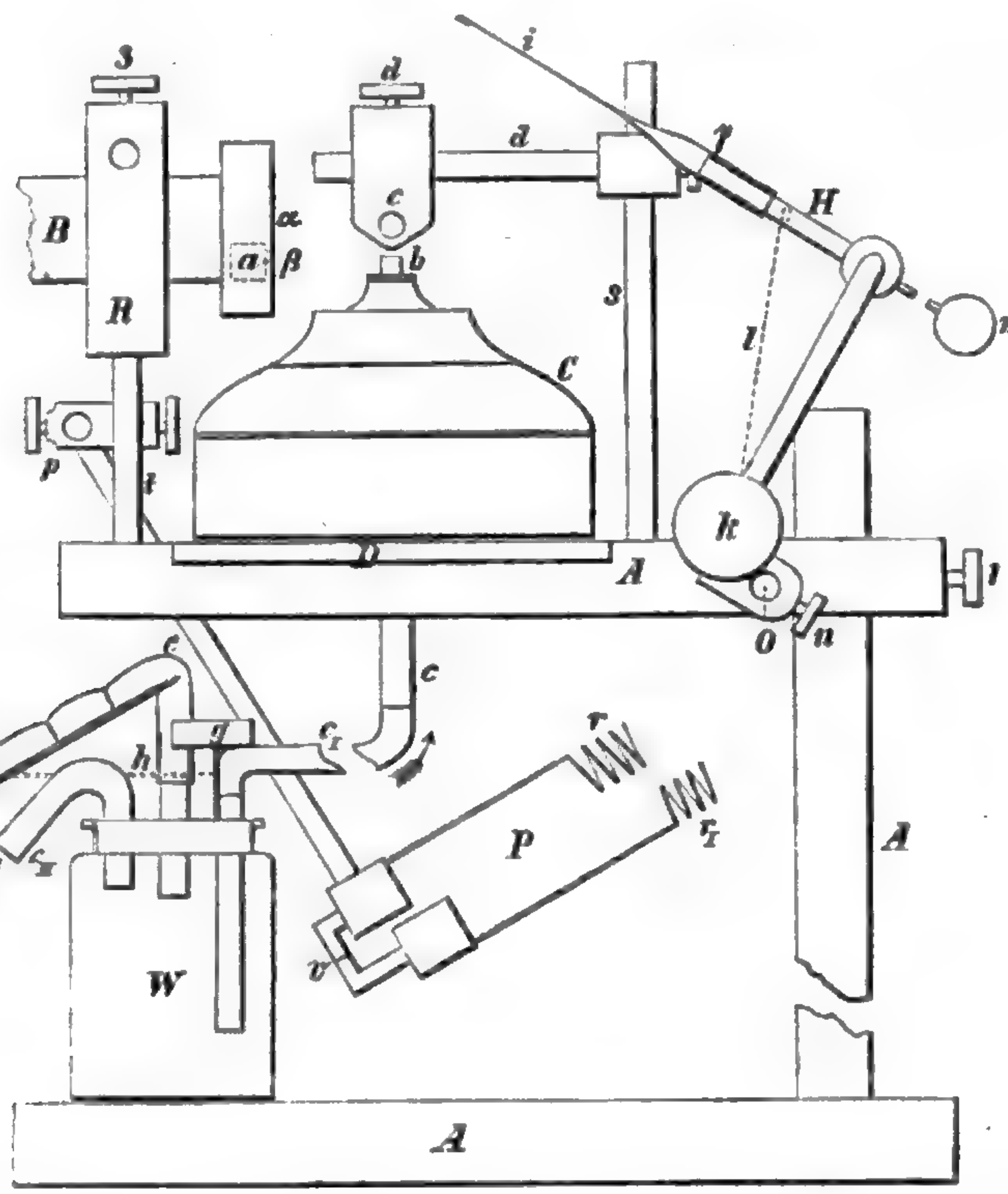
Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, die durch Blasen mit dem Munde erzeugte Löthrohrflamme zweckmässig zu benutzen und bei der Beobachtung durch das Spectroskop unabhängig von störenden Einflüssen des Apparats zu bleiben, construirte ich vor einiger Zeit eine Gebläsevorrichtung nach folgenden Gedanken. Damit der Beobachter beide Hände frei haben kann, muss die Gebläseflamme durch einen mit dem Fusse getretenen Kautschuckball — (die bekannte Form) — erzeugt werden. Es ist aber für die sichere Beobachtung nöthig, dass die Flamme ganz ruhig zur Seite getrieben wird und fortwährend die gleiche Länge und dieselbe Form hat. Um dies zu erreichen, genügt der gewöhnliche Windregulator — der Gummisack — nicht, denn die Flamme zuckt bei jedem Tritt auf dem Kautschuckball, deshalb leitete ich den Gebläsewind noch durch eine Vorrichtung, mit deren Hülfe der Luftdruck im Blaserohr beliebig regulirt werden kann, selbst wenn man ungleichmässig stark mit dem Fusse tritt.

Auf die horizontale Flamme ist das Spectroskop mit Vergleichsprisma in der Weise einzustellen, dass der obere Theil des Gesichtsfeldes keine Kohlenstofflinien zeigt. Im unteren Theile — (durch das Vergleichsprisma gesehn) — dienen dieselben zur ungefähren Orientirung. Die Spitze des inneren, blauen Flammenkegels muss seitwärts vom Spectroskop eingestellt sein, sodass die Dämpfe der verflüchtigten Substanz vor der Spaltöffnung des oberen Gesichtsfeldes vorbeistreichen können. Die Einstellung geschieht einmal und bleibt während der Arbeitszeit unverändert. Es ist für diese Erleichterung wesentlich, einen Asbestdocht in der Lampe zu benutzen, der, unverbrennlich, seine Form und seine Stellung zum Blaserohr nicht ändert. Die Lampe, deren Form ohne Bedeutung ist, wird mit Spiritus

gespeist, der Docht ist nicht rund, sondern flach und etwas schräg abgeschnitten.

Um nun in die immerhin kleine Gebläseflamme den in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen Platindraht jedesmal sicher einzuführen, construirte ich einen besonderen Drahthalter. Die Substanz wird am Platindraht von oben in die Flamme gebracht, indem der Beobachter mit der rechten Hand einen Gabelarm, auf den die Glasröhre gesteckt ist, allmälig abwärts bewegt. Dabei rollt er durch Drehung eines Knopfes eine Schnur auf eine dünne Welle. Bei der entgegengesetzten Bewegung zieht ein Gewicht den Hebel in die Höhe und damit den Platindraht aus der Flamme. Durch vorsichtiges Drehen kann man der Platinöse jede beliebige Stellung in und über der Flamme geben und, während man durch das Spectroskop sieht, die Substanz

Fig. 1.

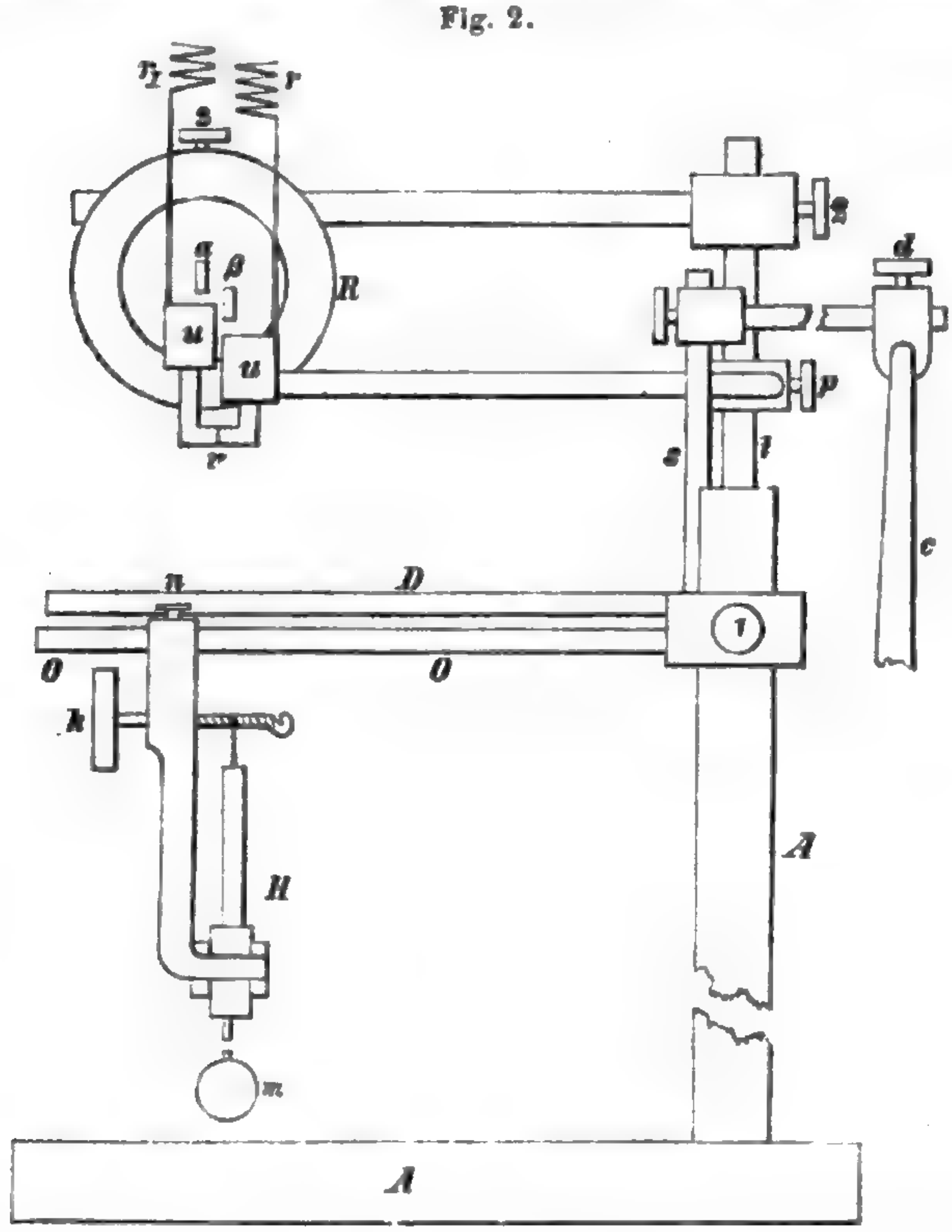


ganz allmälig in die Flamme hineindrehen, ein Vortheil, der bei dem Auffinden von Spuren mancher Linien nicht zu unterschätzen sein dürfte.

Die vorstehende Skizze 1 möge diese Auseinandersetzungen erläutern.

An dem Stativ *A* ist durch Schrauben 1, 2, 3 verstellbar das Spectroskop *B*, von dem Ringe *R* gehalten, angebracht. Das Spaltende ist mit einer Blechkappe bedeckt, ebenso das Vergleichsprisma *a*. Das Licht tritt durch die beiden Oeffnungen α und β (Fig. 2) ein. Vor denselben steht auf dem Tischchen *D* die Gebläselampe *C*, an deren Asbestdocht *b* das Blaserohr *c* den nöthigen Wind einströmen lässt. Die Stellungen von Lampendocht und Blaserohr zu einander können durch Verschieben auf *D* und durch Veränderung von *d* an der Stange *s* (in *A* eingelassen) derartig gewählt werden, dass die Flamme die richtige Gestalt vor dem Spectroskop erhält. Die Gebläseluft wird unter dem Experimentirtisch erzeugt und streift durch die Glasröhre c_{II} des Regulators *W*, nachdem sie den Gummisack passirt hat. Ein Gummischlauch c_I vermittelt die Verbindung mit dem Blaserohr. Den Regulator bildet eine kleine Glasflasche mit dreifach durchbohrtem Kork. Ausser der Zuströmungs- und der Abflussöffnung

Fig. 2.



ist eine dritte zur Aufnahme einer Glasröhre bestimmt, welche ein bei *e* geknicktes und von unten eingeschnittenes Kautschuckröhrchen

trägt. Durch das mehr oder weniger starke Herabhängen des unteren Endes *f* und des daran befestigten Gewichtes wird ein dichterer oder loserer Verschluss der Oeffnung bei *e* gewonnen. Indem man durch Drehen des Knopfes *g* die Schnur *h* abrollt, wird der Verschluss *e* lose, die durch c_{II} im Uebermass eingeführte Luft kann entweichen und die Flamme *b* behält ihre Stärke. Ist der Druck in *W* nicht stark genug, um *f* zu heben, so wird es sich in einer bestimmten Gleichgewichtsstellung halten, während auch jetzt die Flamme dieselbe bleibt.

Die Einführung der an dem Platindraht *i* befestigten Probe geschieht durch Drehung des Knopfes *k*, wobei sich die Schnur *e* aufrollt. Bei entgegengesetzter Drehung zieht das Gewicht *m* den Draht wieder in die Höhe. Durch eine Schraube *n* an der senkrecht auf *A* befestigten Axe *O* lässt sich der Drahthalter *H* so verstellen, dass der Platindraht genau an einen bestimmten Punkt der Flamme geführt wird. Benutzt man ungleich lange Platindrähte, oder Glasröhren *γ*, so lässt sich durch Drehung des ganzen Halters um *O* dennoch eine schnelle Einstellung bewerkstelligen.

Durch eine einfache Verschiebung der Vorrichtung ist man im Stande, den ganzen Apparat für Absorptionsuntersuchungen zu benutzen. Dazu wird, vgl. auch Fig. 2, die Lampe vom Tischchen *D* entfernt, der Drahthalter um *O* abwärts und das Löthrohr um *s* gedreht. Darauf wird der Probirglashalter *P*, der in Fig. 1 zur Seite geschoben war, um *p* und um *t* bewegt und vor das Spectroskop so eingestellt, dass durch die beiden „Spaltöffnungen“ *α* und *β* beobachtet werden kann. Die Probirgläser werden von den beiden Drahtspiralen *r* und r_1 lose gehalten, und steht jedes auf einem etwas ausgehöhlten Kork *u*. Durch das Gelenk *v* lässt sich ihre Stellung vor den Oeffnungen *α* und *β* genau reguliren. Ich halte bei schnell aufeinander folgenden Vergleichen diese Art der Aufstellung für handlicher und bequemer, als das Einschieben in Blechklammern. Will man farbige Gläser untersuchen, so lassen sich dieselben auf *u* aufstellen. Ebenso lassen sich Geissler'sche Röhren und Vogel'sche „Entlader“ (Handbuch der Spectralanalyse, p. 136) zweckmässig statt des Drahthalters an der Axe *O* befestigen.

Man kann den beschriebenen Apparat leicht selbst anfertigen, wenn man die verschiedenen Gelenke durch Korke und die Axen durch Glasstäbe ersetzt.

Wem Leuchtgas zur Verfügung steht, der wird auf dies Stativ, wenn es auch eine recht vielseitige Anwendung gestattet, wenig Werth zu legen brauchen. Dasselbe dürfte aber dem eine Hülfe darbieten, der sich vergeblich bemüht, mit Weingeistlampen erfolgreich Flammenspectra zu untersuchen.

Wieck bei Gützkow, im Februar 1879.

75. R. Petri: Zur Chemie des Chondrins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Durch ältere Untersuchungen (Bödecker, Meissner, de Bary) ist es bekannt, dass bei der Einwirkung gewisser Agentien — Säuren, Alkalien, Fäulniss, Magensaft etc. — auf Chondrin neben anderen Spaltungsprodukten in reichlicher Menge eine Substanz auftritt, welche sich durch ihre grosse Reductionsfähigkeit auszeichnet. Eine genauere Individualisirung resp. Reindarstellung derselben gelang bisher noch nicht. Sie wurde zuerst für eine besondere Zuckerart, „Chondroglukose, gehalten und auch der Nachweis ihrer Vergährbarkeit zu liefern versucht. Später wies von Mering (Diss. inaug. 1873) nach, dass die fragliche Masse keine Zuckerart ist, dagegen wahrscheinlich eine Reihe von bisher noch nicht trennbaren Substanzen enthält. Eine weitere Reinigung, besonders Abscheidung etwa beigemengter Peptone sowie die Darstellung von Krystallen gelang noch nicht. Herr von Mering hatte die Güte, schon vor längerer Zeit mich zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiete anzuregen. Im Laufe der Zeit habe ich meine Arbeiten leider öfter unterbrechen resp. aussetzen müssen. Erst neuerdings ist es mir gelungen, die fraglichen Untersuchungen zu einem gewissen Abschlusse zu bringen. Eine ausführliche Darlegung meiner Beobachtungen nebst analytischen Daten gedenke ich demnächst in einer grösseren Arbeit zu veröffentlichen. Vor der Hand möchte ich nur einige Hauptresultate mittheilen.

Zur Darstellung des Chondrins benutzte ich ausschliesslich Trachealknorpel junger Rinder. Das reine Chondrin, von anhängender Essigsäure sorgfältig befreit, wurde behufs Darstellung der reducirenden Substanz stundenlang der Einwirkung von ganz verdünnter, höchstens einprocentiger Schwefelsäure und von Wasserdampf ausgesetzt. So vermied ich möglichst das Eintreten von tiefer gehenden Zersetzungen, bei denen leicht schwer definirbare, gefärbte Produkte auftreten. Das Einleiten von Wasserdampf wird sistirt, wenn alles Chondrin zersetzt ist. Diese Darstellung der reducirenden Substanz lieferte die reichlichste Ausbeute. In Uebereinstimmung mit den älteren Untersuchungen fand ich, dass durch zweckmässige Einwirkung auch anderer Agentien, wie Alkalien, Erden, Fermente etc. aus dem Chondrin reducirende Körper erhalten werden. Ausserdem beobachtete ich, dass man allein schon durch lang fortgesetzte Einwirkung des Wasserdampfes bei gewöhnlichem Druck aus dem Chondrin reducirende Produkte darstellen kann.

Bei der erwähnten Einwirkung von Schwefelsäure und Wasserdampf auf Chondrin erhielt ich

1) Syntoninähnliche Körper,

2) Peptone,

3) eine eiweiss- und peptonfreie, krystallisirbare, stickstoffhaltige Substanz. Diese hat den Charakter einer mehrbasischen Säure, vielleicht besteht sie aus zwei sehr ähnlichen Säuren.

Was bisher als reducirendes Spaltungsprodukt des Chondrins beschrieben wurde, enthielt ausser anderen Verunreinigungen im Wesentlichen die unter 2 und 3 genannten Körper. Eine Trennung dieser Substanzen habe ich auf verschiedenen Wegen ermöglicht. Am zweckmässigsten, besonders für die Reindarstellung des sauren Spaltungsproduktes, ist folgendes Verfahren.

Durch Einwirkung der Schwefelsäure und des Wasserdampfes erhält man nach einiger Zeit eine klare, schwach opalescirende, visköse Flüssigkeit, die je nach den Mengen der angewandten Substanzen mehr oder weniger gefärbt erscheint. Die Schwefelsäure wird durch Neutralisiren mit Bariumcarbonat entfernt. Dabei wird gleichzeitig das gebildete Syntonin mit niedergeschlagen. Das Filtrat enthielt viel Baryt in Lösung, von dem man es durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure reinigt. Die so erhaltene Lösung enthält die reducirende Substanz der Früheren. Sie wird zur Abscheidung der Peptone mit Mercurichlorid gesättigt. Das Filtrat vom Peptonquecksilberniederschlag wird mit Alkohol gefällt. Der mehrfach mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird nach Verjagung des Alkohols in Wasser gelöst und das stets darin enthaltene Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die quecksilber- und schwefelwasserstofffreie Lösung wird mit Alkohol gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol entfernt man etwa vorhandene, freie Mineralsäuren, und schliesslich erhält man einen schönen, rein weissen Niederschlag. In diesem eiweiss- und peptonfreien, farblosen Zustande ist das reducirende Spaltungsprodukt des Chondrins bisher noch nicht dargestellt worden. Um es so zu erhalten, ist jedes Eindampfen der in Betracht kommenden Lösungen zu vermeiden.

Die Lösung dieser Substanz in Wasser hat folgende Eigenschaften:

1) Sie ist sehr viskös und bildet beim Schütteln einen zähen Schaum, klebt zwischen den Fingern, schmeckt eigenthümlich sauer.

2) Sie reagirt stark sauer (freie Mineralsäuren nicht vorhanden).

3) Die Lösung ist linksdrehend.

Wird die Lösung in Alkohol gegossen, so entsteht ein äusserst voluminöser, flockiger Niederschlag, der sich gut absetzt. Derselbe besteht mikroskopisch aus scharf contourirten, kleinen Kugeln. Nach längerem Stehen unter Alkohol haftet er am Glase und wird infolge von Wasserentziehung durchsichtig. In diesem Zustande stellt die reducirende Substanz einen amorphen, glashellen, farblosen Körper dar. Beim Stehen an der Luft verdunstet der noch anhängende Alkohol sowie ein Theil des Wassers. Dabei nimmt die ganze Substanz

ein schönes, krystallinisches Gefüge an. Bei schnellem Trocknen ist diese Krystallisation nicht zu erhalten. Ebenso erhielt man schöne Krystalle, wenn man einen Tropfen der wässrigen Lösung unter dem Deckglase auf dem Objectträger langsam verdunsten liess. Die so erhaltenen Krystalle sind rhombische Tafeln, zum Theil feine Nadeln. Wird die saure Lösung der reducirenden Substanz mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem, bis zur Reinheit ausgewaschenem, basischkohlensaurem Kupfer in der Siedhitze behandelt, so erhält man zwei Kupferverbindungen. Die eine bleibt mit schön grüner Farbe in Lösung, die andere bildet (neben dem Ueberschuss des Kupfercarbonats) einen schmutzig-blaugrünen, flockigen Niederschlag. Die abfiltrirte, schön grüne Lösung reagirt noch schwach sauer. Durch weiteres Behandeln mit Kupfercarbonat wird sie nicht verändert. Beim langsamen Verdunsten setzen sich aus ihr schöne, mikroskopische Krystalle ab, büschelförmige Nadeln oder rhombische Tafeln, je nach der Behandlung. Die Krystalle sind im Wasser äusserst leicht löslich. Durch Zusatz von Alkali wird die Lösung prachtvoll rothviolett, beim Kochen fällt Oxydul heraus.

Die amorphe, in Wasser fast unlösliche Kupferverbindung, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, löst sich in Säuren mit braungelber, in Alkalien mit tief blauvioletter Farbe. Aus letzterer Lösung fällt beim Kochen Oxydul heraus.

Aus den Kupferverbindungen lassen sich die ursprünglichen Säuren wieder regeneriren.

Die wässrige Lösung der aus dem Chondrin abgespaltenen, sauren Substanz zeigt, abgesehen von den schon angegebenen Eigenschaften, folgende charakteristischen Reactionen.

1) Mit Goldchlorid sofort voluminöse, honiggelbe Fällung. Diese besteht aus kleinen Tröpfchen, welche sich wie ein Harz zusammenballen, am Glase haften, und aus denen am Lichte sich Gold abscheidet.

2) Platinchlorid, auch in concentrirter Lösung nach längerem Stehen keine Fällung.

3) Quecksilbersalze (auch Millon's und Nessler's Reagens) keine Fällung. Beim Zusatz von Alkali fällt kein Oxyd heraus, sondern erst nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen erfolgt Reduction zu Quecksilbermetall,

4) Silberlösungen verhalten sich ebenso.

5) Tannin keine Fällung.

6) Bleiacetat Fällung.

7) Alkohol Fällung.

Berlin, den 14. Februar 1879.

Correspondenzen.

76. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker vom 15. November 1878 berichtet Hr. A. Stromeyer „über die quantitative Bestimmung des Wolframs". Das Wolframerz wird durch Kochen mit Salzsäure nicht völlig aufgeschlossen, daher soll es mit 3 Th. Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen werden und aus der Schmelze die Wolframsäure mit Salzsäure gefällt werden. Da jedoch die alkalische Lauge meist etwas Kieselsäure enthält, empfiehlt Hr. Stromeyer, derselben Salzsäure, bis eben ein kleiner Niederschlag von Wolframsäure entstanden ist, zuzusetzen, die Kohlensäure wegzukochen, wobei der Niederschlag unter Bildung von metawolframsaurem Natrium sich wieder löst, und dann mit Ammoniak zu erhitzen, um wieder gewöhnliches Wolframat in der Lösung zu erhalten. Dabei scheidet sich die Kieselsäure ab. Ein Gehalt an Zinnstein im Wolframerz schadet bei diesem Verfahren nichts, da derselbe durch Schmelzen mit Carbonaten nicht wasserlöslich wird. Sind Kiese im Wolframerz vorhanden, wie häufig in den französischen und englischen Erzen, so muss dasselbe abgeröstet werden, dann mit concentrirter Salzsäure digerirt und der Rückstand von Wolframsäure und unzersetztem Erz nach Lösung der Wolframsäure in Ammoniak mit Alkalicarbonat geschmolzen werden.

Schwefelsäure und Salzsäure lassen sich neben Wolframsäure in der Weise bestimmen, dass man die Lösung des wolframsauren Alkalis durch Zusatz von Phosphorsäure unfällbar durch Säuren macht.

Hr. E. Mylius beschreibt daselbst eine einfache Methode zur „Untersuchung von Butter durch den Polarisationsapparat", welche nur bei nicht ausgelassener Butter, dann aber in kürzester Zeit zum Ziele führt. Betrachtet man nämlich reine Butter im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel, sind ihr aber fremde Fette beigemischt, so erscheinen die Kryställchen derselben in hellem Licht.

In demselben Blatt (No. 2 und 3, 1879) werden von Hrn. G. Aarland die Methoden zur „Gehaltsbestimmung von Erzen und Hüttenprodukten", namentlich der Zinkerze, ausführlich besprochen. Das Zink wird nach der Schaffner'schen Methode in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium titrirt. 0.5 g des Erzes werden mit Königswasser behandelt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in 5 ccm Salzsäure und etwas Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff die aus saurer Lösung fällbaren Metalle niedergeschlagen, das

Filtrat durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, mit 10 ccm Königswasser versetzt, das Eisen und Mangan mit Ammoniak gefällt und dieser Niederschlag nochmals gelöst und mit Ammoniak gefällt. Beide Filtrate werden auf 500 ccm gebracht und mit Schwefelnatriumlösung titrirt, wobei Bleipapier als Erkennungsmittel, dass sämmtliches Zink gefällt ist, dient. Das Blei wird als Sulfat, der Schwefel nach der Oxydation als Schwefelsäure bestimmt.

Hr. H. Gilbert macht daselbst darauf aufmerksam, dass zur Bestimmung der Phosphorsäure in den sogenannten Ammoniaksuperphosphaten, bei welchen die Titration mit Urannitrat, wie früher bereits nachgewiesen, zu niedrige Resultate liefert, man entweder die Titreflüssigkeit mit einer mit der entsprechenden Menge Ammoniumsulfat versetzten Lösung von Phosphat stellen, oder und namentlich dann, wenn die Superphosphate eisenhaltig sind, die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode gewichtsanalytisch bestimmen müsse.

Hr. E. Mylius giebt „zur Zinkbestimmung in Brunnenwässern" an, dass man bis zu einem Gehalt von 0.05 g Zinkoxyd im Liter Wasser das Zink am besten colorimetrisch mit Ferrocyankalium bestimmen könne. Ein Gehalt des Wassers an Zinksalz bis 0.007 g auf das Liter mache das Wasser noch keineswegs irgendwie gesundheitsschädlich.

Im Archiv der Pharmacie (October 1878) giebt Hr. W. Weber eine Methode zum „Nachweis von Indican im Harn". In einem 80 ccm fassenden Reagircylinder werden 30 ccm Harn mit ebenso viel rauchender Salzsäure gemischt und erwärmt (nicht bis zum Kochen erhitzt). Bei Gegenwart von Indican wird die Farbe der Flüssigkeit immer dunkler bis braun, bei mehr Indican ist ein deutlicher rothvioletter Stich zu bemerken. Nach dem Erkalten setze man eine 2—3 cm hohe Schicht Aether hinzu und schüttle um, es ist alsdann der Aether nach dem Absetzen von einem blauen Schaum bedeckt, während er selbst rosen- bis carminroth oder violett gefärbt ist (Indirubin). Herr Weber hat das Indican als normalen Harnbestandtheil aufgefunden.

Hr. H. C. Vielhaber empfiehlt daselbst (Novemberheft) zur „Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser" das Wasser durch Magnesiumhydrat etwas alkalisch zu machen, einige Tropfen Kalichromatlösung hinzuzufügen und mit Silbernitrat zu titriren. Hr. Vielhaber macht ferner darauf aufmerksam, dass bei der „Anwendung des Phenolphtaleïns als Indicator in der Alkalimetrie die Bildung von Bicarbonaten bei der Titrirung von Alkalicarbonaten zu vermeiden seien, da das Phtaleïn auf Bicarbonate ohne Einwirkung sei."

Hr. A. Meyer beschreibt die „Absorptionsspectra der Lösungen von Brucin, Morphin, Strychnin, Veratrin und Santonin in concentrirten Säuren".

Hr. O. Hesse berichtet in demselben Journal (Decemberheft) „über das Verhalten von Rhodankalium zu einigen Chinaalkaloiden". Das Chininsulfat ist zwar nach den Beobachtungen des Hrn. Hesse, schwerer in Wasser löslich als das Rhodanat, allein das letztere ist in einer Rhodankaliumlösung fast unlöslich, und es scheidet sich daher auf Zusatz von überschüssigem Rhodankalium zu einer gesättigten Chininsulfatlösung fast vollständig aus (unter dem Mikroskop sternförmig gruppirte Nadeln). Cinchonidinsulfat giebt mit überschüssigem Rhodankalium zunächst eine amorphe Fällung, die sich jedoch bald in concentrisch gruppirte Nadeln umsetzt. Ebenso verhält sich Homocinchonidinsulfat. Chinidinsulfat (Conchininsulfat) wird auch zuerst amorph gefällt, die Fällung setzt sich aber in sternförmig gruppirte platte Nadeln um. Cinchoninsulfat giebt mit Rhodankalium hübsche Prismen und Blättchen.

Hr. Hesse beschreibt ferner eine neue „Chininprobe". Dieselbe gründet sich darauf, dass Wasser von 50—60° Chininsulfat spärlich, die anderen Sulfate leicht löst, ohne dass Zersetzung eintritt, und dass, wenn die erkaltete Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Aether ausgeschüttelt wird, welche eben hinreicht, das Chinin zu lösen, diese Menge nicht hinreichend ist, um die anderen Alkaloide zu lösen. 0.5 g Chininsulfat werden in 10 ccm heisses (50—60°) Wasser eingetragen, einige Male tüchtig umgeschüttelt, nach 10 Minuten von der erkalteten Flüssigkeit 5 ccm abfiltrirt, das Filtrat mit 1 ccm Aether und mit 5 Tropfen Ammoniak übergossen und sanft geschüttelt. Nach dem Absetzen darf die Aetherschicht keine Krystalle zeigen. Chinidinsulfat (Conchininsulfat) wird in der Weise geprüft, dass man 0.5 g Sulfat mit 0.5 g Jodkalium zusammen in 10 ccm 60° heisses Wasser einträgt, tüchtig umschüttelt und nach einer Stunde das Filtrat mit 1 Tropfen Ammoniak versetzt. Es darf keine Trübung erfolgen.

In den Monatsberichten der preussischen Akademie der Wissenschaften (September—October 1878) berichtet Hr. Rammelsberg, dass er durch neuere Versuche seine früheren Angaben, dass bei der „Bestimmung des Lithions durch phosphorsaures Natron" stets ein Gemenge von Lithium- und Natriumphosphat erhalten und so die Quantität des Lithiums bedeutend zu hoch gefunden wird, bestätigt gefunden habe. Hr. Rammelsberg veröffentlicht daselbst eine Reihe von Analysen vom Lithionglimmer von Rozena, von Paris (Maine), vom Ural und vom Zinnwald.

Im Journal für practische Chemie (No. 17—20) veröffentlicht Hr. G. Meyer eine Untersuchung „über die Einwirkung der Kohlensäure auf einige Cyanamide". Wird Kohlensäure in eine siedende Lösung von Natriumcyamid in absolutem Weingeist geleitet, so entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag von cyamidokohlen-

saurem Natrium $CyN.Na.CO_2Na$, welches in der procentischen Zusammensetzung gleich ist dem cyansauren Natrium und beim Erhitzen bis zum Schmelzen in dieses übergeht. In gleicher Weise scheidet sich cyamidokohlensaures Kalium als amorpher Niederschlag aus beim Einleiten von Kohlensäure in eine kochende, weingeistige Lösung von Kaliumcyamid, ferner das Calciumsalz in Form sternförmig gruppirter Nädelchen, das Strontiumsalz und das Bariumsalz als körnig krystallinisches Pulver. Letztere drei Salze werden als Cyamidsalze in kaltem Wasser gelöst und in diese Lösung Kohlensäure geleitet. Alle cyamidokohlensauren Salze zersetzen sich sehr leicht und namentlich beim Erwärmen mit Wasser in die Carbonate und in Cyanamid.

Die HH. M. Nencki und F. Schaffer haben durch „Einwirkung von Chloralhydrat auf Rhodanammonium" eine Verbindung $C_5H_5N_2Cl_6S$ erhalten. Chloralhydrat wird bis zum Schmelzen erwärmt, dazu die äquivalente Menge trockenen Rhodanammoniums gesetzt und der Kolben vom Feuer entfernt. Das Rhodansalz löst sich grossentheils auf, die Flüssigkeit färbt sich braun, und es tritt neben dem Chloralgeruch auch der Geruch nach Sulfocyansäure auf. Die Masse wird nach dem Erkalten mit vielem Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wässeriger Mineralsäure und Alkalien, wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether, ziemlich leicht in heissem Weingeist. Durch concentrirte Schwefelsäure, ebenso durch warme Kali- und Natronlauge wird sie unter Zersetzung gelöst. Man könnte nach den Verfassern die Substanz als molekulare Verbindung von Sulfocyansäure mit Trichloräthylidenimid: $2(CCl_3.CHNH)CNSH$ auffassen, allein dass kein einfaches Rhodanat vorliegt, geht daraus hervor, dass die weingeistige Lösung der Substanz mit Eisenchlorid die Rhodanreaction nicht giebt.

In demselben Journal (No. 1, 79) theilt Hr. J. Thomsen seine Versuche „über die Bildungswärme der Schwefelmetalle" mit.

Hr. H. Ost hat die Pyromekonsäure genauer untersucht. Dieselbe bildet neutrale und saure Salze, $C_5H_3O_3M$ und $C_5H_3O_3M + C_5H_4O_3$, giebt in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas eine Verbindung $C_5H_4O_3.HCl$, mit Schwefelsäure zwei Verbindungen $C_5H_4O_3.H_2SO_4$ und $2C_5H_4O_3.H_2SO_4$, wird durch Salpetersäure in die schön krystallisirende Nitropyromekonsäure $C_5H_3(NO_2)O_3$ verwandelt, aus welcher durch Zinn und Salzsäure das Chlorhydrat der Amidopyromekonsäure $C_5H_3(NH_2)O_3.HCl + H_2O$ (farblose Prismen) erhalten werden kann, und wird in ätherischer Lösung durch salpetrige Säure in eine citronengelbe, krystallinische Substanz verwandelt, welche wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Nitrosopyromekonsäure mit Pyromekonsäure $C_5H_3(NO)O_3 + C_5H_4O_3$, sehr

unbeständig ist und schon durch Wasser, leichter unter Mitwirkung von schwefliger Säure, in die Doppelverbindung $C_5H_5(NO)O_3 + C_5H_4O_3$ übergeführt wird. Dieser Doppelverbindung kann durch Kochen mit Chloroform leicht die Pyromekonsäure entzogen werden, so dass die Hydronitrosopyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3$ zurückbleibt. Dieselbe zersetzt Carbonate und bildet neben den neutralen auch saure Salze. Sie vereinigt sich mit Salzsäure zu einer durch Wasser zersetzbaren Verbindung. Sie oxydirt sich leicht und scheidet aus Silbernitrat sofort metallisches Silber ab. Bei der Reduction giebt sie eine schwer lösliche Amidoverbindung.

Die Pyromekonsäure und alle ihre Derivate sind gegen Basen sehr unbeständig, der geringste Ueberschuss derselben bewirkt schnelle Zersetzung, wobei grosse Mengen Ameisensäure entstehen.

Hr. L. Schulerud hat eine Reihe von chromsauren Salzen untersucht und bestätigt gefunden, dass nur einwerthige Metalle Dichromate zu bilden im Stande sind. Lithiumchromat bildet gelbe Prismen mit $2H_2O$, Lithiumdichromat harte, fast schwarze dicke Tafeln, ebenfalls mit $2H_2O$.

---

77. A. Kopp: Ueber die wichtigsten, in Frankreich während des Jahres 1878 publicirten chemischen Untersuchungen.

(Uebersicht der sechs ersten Monate.)

Unorganische Chemie.

Verflüssigung der bis dahin für permanent gehaltenen Gase von den HH. Cailletet in Paris und Raoul Pictet in Genf. Der Apparat von Hr. Cailletet war derselbe, welchen er schon früher, um das Acetylen zu verflüssigen, benutzte (Compt. rend. LXXXV, 851). Während der Pariser Ausstellung konnte man diesen Apparat bei Hrn. Ducretet täglich in Thätigkeit sehen. Einzelne Gase, wie das Acetylen, das Stickoxyd, werden schon durch den Druck verflüssigt; andere dagegen bedürfen noch einer bedeutenden Temperaturerniedrigung. Um diese zu erhalten, lässt Herr Cailletet die comprimirten Gase rasch expandiren; die Temperatur kann so um 200° sinken. Beim Comprimiren weicht das Acetylen von dem Mariotte'schen Gesetz ab; es verflüssigt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, unter einem Druck von 83 Atmosphären; es ist dann farblos, stark lichtbrechend und leichter als Wasser. Das Aethylen verdichtet sich bei + 4° unter einem Druck von 46 Atmosphären, Stickoxyd bei — 11° unter 104 Atmosphären Druck, Methan bei 180 Atmosphären; dagegen bleiben Sauerstoff und Kohlenoxyd (Compt. rend. LXXXV, 1270, 31. December) bei — 29° unter 300 Atmosphärendruck noch gasförmig; werden sie aber

plötzlich expandirt, so bildet sich ein dichter Nebel in der Röhre; Stickstoff verdichtet sich in Tröpfchen unter einem Druck von 200 Atmosphären bei + 13° und bei plötzlicher Expansion. Wasserstoff bildete bei einem Druck von 280 Atmosphären und Expansion nur einen schwachen Nebel in der Röhre. Luft, getrocknet und von Kohlensäure befreit, wurde bei einem Druck von 200 Atmosphären und unter Abkühlung der Röhre mittelst flüssigen Stickoxyduls verflüssigt (14. Januar 1878).

Hr. Raoul Pictet verflüssigte am 23. December 1877 Sauerstoff bei einem Druck von 320 Atmosphären und einer Temperatur von — 140°. Sauerstoff, in einer eisernen Retorte erzeugt, wird in einer 4 Meter langen, kupfernen Röhre comprimirt. Die Röhre ist mit metallenen Hüllen umgeben, in welchen schweflige Säure und Kohlensäure abwechselnd verdunstet und verdichtet werden. Auf diese Weise wurde eine Temperaturerniedrigung von 140° erhalten. Die Dichte des Sauerstoffs, nach dem Volumen, welches die Flüssigkeit einnimmt, berechnet, ist gleich der Dichte des Wassers und entspricht der theoretischen Zahl, welche Hr. Dumas aus der Analogie des Sauerstoffs mit dem Schwefel berechnet hatte. Wasserstoff wurde am 1. Januar 1878 bei einem Drucke von 650 Atmosphären unter — 140° verflüssigt. Bei rascher Expansion des flüssigen Wasserstoffs bildet sich ein stahlgrauer Strahl, welcher, auf den Boden gerichtet, ein Geräusch wie von Metall verursacht. Statt flüssiger Kohlensäure wurde Stickoxydul zur Abkühlung angewendet.

Ueber die Ueberschwefelsäure von Hrn. Berthelot (Comp. rend. LXXXVI, No. 1, 20). Diese neue Säure des Schwefels wird erhalten, wenn man einen elektrischen Strom von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Volumina trockener schwefliger Säure und Sauerstoff einwirken lässt:

$$2SO_2 + 3O = S_2O_7.$$

Schwefelsäure verbindet sich unter denselben Bedingungen weder mit Sauerstoff, noch mit Ozon. Man erhält diese Säure in Lösung durch Elektrolyse concentrirter Lösungen von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd; die Schwefelsäure darf aber nicht mehr als ein Aequivalent Wasser enthalten.

Rein bildet die Ueberschwefelsäure durchsichtige, breite, oft centimeter lange Nadeln, welche sehr ähnlich den Krystallen von Schwefelsäureanhydrid sind; unter Umständen aber bleibt sie flüssig oder krystallisirt undeutlich. Nach einiger Zeit zersetzt sich dieser Körper von selbst in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid. An der Luft zieht er Wasser an, raucht sehr stark und verwandelt sich in Schwefelsäurehydrat. In Wasser löst er sich unter starker Gasentwicklung, welche von freigewordenem Sauerstoff herrührt. Mit Barytwasser spaltet er sich in der Art, dass Sauerstoff frei wird, während Bariumsulfat aus-

fällt und ein Theil in überschwefelsauren Baryt übergeht, welcher zwar in Wasser löslich ist, doch noch nicht rein erhalten werden konnte. Die Ueberschwefelsäure oxydirt schon in der Kälte Kaliumjodid, Eisensulfat, schweflige Säure etc.

Ueber die Extraction des Galliums von HH. Lecoq de Boisbaudran und Jungfleisch (Comptes rendus LXXXVI, N. 7, 476). Die Zinkblende von Bensberg ist bis jetzt als das ausgiebigste Rohmaterial für die Gewinnung des Galliums befunden worden. 43000 kg Schwefelzink wurden in einem Perret'schen Kiesofen verbrannt. Das Gallium bleibt bei dem Glühen unverändert, während der grösste Theil des Indiums sich verflüchtigt. Wird das geröstete Erz mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure behandet, so enthält das ungelöste basische Zinksulfat das Gallium. Es wird in Schwefelsäure gelöst, die Eisenoxydsalze durch metallisches Zink reducirt, die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron fractionirt gefällt und der Gang der Operation durch spectroskopische Untersuchungen verfolgt. Das Gallium wird von dem Titan durch Kochen der schwefelsauren Lösung mit viel Wasser getrennt, von der Thonerde, indem man die saure Flüssigkeit zuerst mit Schwefelwasserstoff, dann mit essigsaurem Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt; das Schwefelzink, welches sich niederschlägt, enthält das Gallium. Dieser Niederschlag wird in einer ungenügenden Menge Schwefelsäure wieder aufgelöst, hieraus das Cadmium, Blei, Indium, Zink u. s. w. durch Schwefelwasserstoff gefällt und die filtrirte Lösung gekocht, wobei sich basisches Galliumsulfat ausscheidet. Dieses wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und in Kalilauge gelöst, während Eisen, Spuren von Indium u. s. w. ungelöst bleiben. Das Gallium wird durch Elektrolyse aus seiner Lösung in Kalilauge isolirt, durch Filtriren durch ein Tuch, Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt. Aus der obigen Menge Blende wurden 62 g Gallium erhalten. Hr. Lecoq de Boisbaudran hat das Aequivalent dieses Metalles durch Glühen des Galliumammoniakalauns und des salpetersauren Galliums bestimmt (Bulletin société chimique 29, p. 385). Die so erhaltene Zahl 69.865 stimmt mit der durch Analogie der Differenzen der Atomgewichte für ein Element berechneten überein, welches seine hypothetische Stellung in einer natürlichen Familie zwischen Aluminium und Indium einnahm. Sind die drei Spectren von Aluminium, Gallium und Indium bekannt, so lässt sich das Aequivalent des Galliums mit Anwendung des Spektralgesetzes berechnen. Dieses Gesetz beruht auf der Tatsache, dass die Unterschiede der bestimmten Wellenlängen des Lichts entsprechenden Linien für dieselbe natürliche Familie von Elementen einfache Functionen der Unterschiede der Atomgewichte sind. Werden in diesem Sinne die Spectren von Aluminium, Gallium, Indium mit denjenigen von Kalium, Rubidium, Caesium verglichen, so findet man das Aequi-

valent des Galliums gleich 69.86. Hr. Dupré hat verschiedene Derivate des Galliums dargestellt (Comptes rendus LXXXVI N. 11, 720).

Reiner Sauerstoff wirkt bei 260° kaum auf Gallium ein; das Galliumoxyd wird am besten aus dem salpetersauren Salz dargestellt. Bei 40—50° wird Gallium durch Salpetersäure angegriffen. Rein bildet das Nitrat eine weisse, krystallinische, sehr hygroskopische Masse; bei 110° wird es zersetzt. Auf 200° in einem trockenen Luftstrom erhitzt, verliert es 63.8 pCt. Salpetersäure, und es hinterbleibt das Galliumsesquioxyd. Dieses zur Rothglut in einem Wasserstoffstrom erhitzt, hinterlässt eine graublaue Masse, dasselbe Produkt, welches sich bei langsamer Oxydation des Galliums bildet und wahrscheinlich das Protoxyd ist. Von Schwefelsäure wird es gelöst; indessen liefert diese Lösung mit Ammoniumsulfat keinen Alaun wie das schwefelsaure Galliumsesquioxyd.

Ueber metallische Arsenverbindungen von Hrn. Descamps (Comptes rendus LXXXVI, No. 16, 1022). Diese Verbindungen wurden erhalten durch Einwirkung von Reductionsmitteln wie Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Leuchtgas auf Arsen oder arsenigsaure Salze verschiedener Metalle; noch besser, indem man das arsensaure Metalloxyd mit Cyankalium erhitzte. Es wurden auf diese Weise Arsenverbindungen von Silber, Gold, Kupfer, Blei, Nickel, Zink, Eisen, Wismuth u. s. w. erhalten.

Eine allotropische Modification des Kupfers hat Hr. P. Schützenberger gefunden (Comptes rendus LXXXVI, No. 18, 1265). Sie bildete sich durch die Elektrolyse verschiedener Kupferlösungen, am leichtesten einer zehnprocentigen, essigsauren Kupferlösung. Diese Modification besitzt eine hellere Farbe als das gewöhnliche Kupfer und ist so leicht brüchig, dass sie sich pulverisiren lässt. Ihr specifisches Gewicht liegt zwischen 8.0 und 8.2, während das des gewöhnlichen Kupfers 6.9 ist. Es oxydirt sich sehr leicht, irisirt dabei zuerst und nimmt dann eine indigblaue Farbe an. Salpetersäure, mit ihrem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, wirkt eigenthümlich auf das allotropische Kupfer. War nämlich die Oberfläche oxydirt, so wird sie zuerst blank; dann bedeckt sie sich mit einem schwarzen Ueberzug, während fast reines Stickoxydul entweicht. In die gewöhnliche Modification wird dieses allotropische Kupfer durch Erhitzen oder durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt. Auch durch Elektrolyse anderer Metallösungen lassen sich allotropische Modificationen der betreffenden Metalle darstellen. So erhielt Hr. Schützenberger eine allotropische Modification des Bleis, welche sich von der gewöhnlichen durch ihre leichtere Oxydirbarkeit unterscheidet.

Hr. Dumas (Comptes rendus LXXXVI, No. 2, 65) giebt eine Erklärung für die abweichenden Resultate, welche verschiedene Chemiker bei

der Bestimmung der Menge Chlorsilber, welche 100 Theilen Silber entspricht, erhalten haben. Es wurden Zahlen zwischen 132.700 und 133.014 erhalten. Diese Differenz rührt von der Menge Sauerstoff her, welche das reine Silber zurückhält. Hr. Dumas hat gefunden, dass 1 kg reines Silber auf 400—500° erhitzt 57 cc Sauerstoff entwickelte.

Ueber die verschiedenen Ultramarinsorten von Hrn. Em. Guimet (Bulletin de la société chimique 1878, 3, 99). Beim Erhitzen eines Gemisches von Kaolin, Schwefel, kohlensaurem und schwefelsaurem Natron nimmt die Masse je nach dem Grade der Oxydation verschiedene Farbenstufen an. Man erhält so braune, grüne, violette, rosenrothe und weisse Ultramarinsorten. Das braune Produkt bildet sich, sobald sich am Rande des Tiegeldeckels die blaue Schwefelflamme zeigt. Ist der Schwefel verbrannt und die Temperatur bis 700° gesteigert, so wird der Inhalt des Tiegels grün. Beim weiteren Erhitzen unter Zuführung von Luft nimmt die Masse eine violette Färbung an, dann eine rosenrothe, endlich eine weisse. Man kann diese verschiedenen Farben in umgekehrter Reihe hervorbringen, wenn das weisse Ultramarin mit Kohle oder einem anderen Reductionsmittel zur Rothglut erhitzt wird. Setzt man das braune und grüne Ultramarin bei Rothglühhitze der Luft aus, so gehen sie in das blaue über. Verdünnte Säuren entwickeln Schwefelwasserstoff. Die Lösungen zeigen sich von Polysulfiden des Natriums stark gefärbt.

Die blauen Ultramarine entwickeln, mit verdünnten Säuren behandelt, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Die neutralen Waschwasser enthalten schwefelsaures Natron und Spuren von unterschwefligsauren Salzen. Rosenroth und Weiss entwickeln mit Säuren nur schweflige Säure, wobei sich Schwefel abscheidet. Der Rückstand ist weiss.

Eisen, sowie ein grosser Theil der Thonerde befinden sich in dem Waschwasser. Bis jetzt weiss man noch nicht, wie das braune Ultramarin in das grüne übergeht. Das grüne und das blaue haben fast genau dieselbe Zusammensetzung; die Verschiedenheit beider muss also von dem verschiedenen Zustand der Schwefelverbindungen abhängen, und die Umwandlung soll unter dem Einfluss des Sauerstoffs vor sich gehen.

Blau und Rosenroth. Die rosenrothe Färbung hat ihre Ursache nicht in einem grösseren Gehalt von Kieselsäure, obgleich sich Thonerde in den Waschflüssigkeiten befindet, sondern in der Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Um eine stabile Farbe zu erhalten, müssen unterschwefligsaure Salze vorhanden sein. Ein geringer Zusatz von Schwefel zu den oben angeführten Substanzen liefert ein helles Blau. In allen Ultramarinsorten sind Natron und Kieselsäure in fast constanten Mengen vorhanden, nämlich 20 pCt. des ersteren, 37—38 pCt. des letzteren. Von dem Verhältniss der Thonerde, welche

sich in dem ursprünglichen Gemenge vorfand, hängt auch die Nuance des Blau ab; nimmt die Menge der Thonerde ab, so nimmt die des Schwefels zu.

Der Schwefel wurde von den HH. Morel und Plicque durch Selen und Tellur ersetzt. Diese neuen Ultramarinsorten haben dieselben Eigenschaften, wie die mit Schwefel dargestellten. Andere Alkalien an Stelle des Natrons, wie Kalk, Baryt, Magnesia, Lithion, geben ungefärbte Ultramarinsorten.

Hr. Hautefeuille hat Kieselsäure auf nassem Wege krystallisirt erhalten (Comptes rendus LXXXVI, No. 18, 1133). Das Mineral Tridymit, von Hrn. vom Rath im Jahre 1868 aufgefunden, besteht aus krystallinischer Kieselsäure. Lässt man amorphe Kieselsäure nach der Methode von Hrn. G. Rose mittelst Phosphorsalz krystallisiren, so erhält man künstlich den Tridymit. Hr. Hautefeuille ersetzte mit Vortheil das Phosphorsalz durch das Wolframsalz. Kieselsäure giebt, mit wolframsaurem Natron bei 1000° geschmolzen, Tridymit; dagegen wurde bei hundertständigem Erhitzen auf 750—800° unter Zusatz von etwas Borax Quarz erhalten.

Analytische Chemie.

Volumetrische Bestimmung des Kaliums von Hrn. A. Carnot (Comptes rendus LXXXVI, No. 7, 478). Diese Bestimmung beruht auf der Unlöslichkeit der Doppelsalze von unterschwefligsaurem Kali und Wismuth in Alkohol, während die anderen Basen, welche gewöhnlich das Kalium begleiten, lösliche Verbindungen geben. Das abgeschiedene Doppelsalz wird mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser aufgenommen und in der Lösung die unterschweflige Säure mit einer titrirten Jodlösung bestimmt. Zum Fällen des Kaliums dient eine zweiprocentige Lösung von unterschwefligsaurem Kalk und eine einprocentige Lösung von Wismuthchlorür. Sollte viel Schwefelsäure vorhanden sein, so wird diese zuerst durch Chlorcalcium gefällt.

Neue Methode, Arsen von anderen Metallen zu trennen von den HH. Ph. de Clermont und Frommel (Comptes rendus LXXXVI, No. 9, 828). Die Methode, Arsen von anderen Metallen zu trennen und qualitativ und quantitativ zu bestimmen, beruht darauf, dass viele Schwefelmetalle bei 100° in Schwefelwasserstoff und in Oxyd zersetzt werden. Unter ihnen giebt nur das Schwefelarsen ein lösliches Oxyd, die arsenige Säure.

Volumetrische Bestimmung des Arsens von den HH. Millot und Maquenne (Comptes rendus LXXXVI, No. 22, 1404). Wenn man Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia fällt, so bleibt immer noch etwas Arsen in Lösung. Daher schlagen diese Chemiker vor, das Arsen wie die Phosphorsäure mit einer normalen Lösung von essigsaurem Uran zu titriren. Das Ende der Reaction wird durch die

braune Färbung der Lösung auf Zusatz eines Tropfens Ferrocyankaliumlösung erkannt.

Analyse der Silicate mittelst Bleioxyd von Hrn. Gaston Bong (Bulletin société chimique 29, 50). Die Silicate werden leicht und bei niedriger Temperatur durch Bleioxyd angegriffen. Das zu analysirende Mineral wird mit seinem dreifachen Gewicht Mennige gemischt in einem Graphittiegel erhitzt und die Schmelze in Salpetersäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Das Blei wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Ueber die Analyse des Weinsteins von Hrn. Scheurer-Kestner (Bulletin société chimique 29, 451). Die Weinsteinsorten enthalten die Weinsteinsäure als doppeltweinsteinsaures Kali oder als neutralen weinsteinsauren Kalk. Das doppeltweinsteinsaure Kali wird durch eine titrirte Lösung von Kali oder Natron bestimmt; öfters wird aber auch das Produkt, welches man bei dem Glühen des Weinsteins erhält, titrirt. In diesem Falle muss man die Gegenwart des Calciumtartrats in Berechnung ziehen, ebenso die Anwesenheit von Calciumsulfat, durch welche das Resultat der Analyse zu niedrig ausfällt. Man kann also nach dem Calciniren des Weinsteins nur dann direkt titriren, wenn keine Kalksalze zugegen sind.

Um die Menge des weinsteinsauren Kalkes zu bestimmen, nachdem man die Abwesenheit des Gypses mittelst Chlorbarium constatirt hat, kann man die Methode von Hrn. Brescius anwenden, welche in Glühen des Weinsteins, Lösen in Wasser, Filtriren und Auswaschen des Rückstandes besteht. In dem Filtrat wird der Gehalt an Weinstein und in dem Rückstande der Gehalt an weinsteinsaurem Kalk durch Titration bestimmt. Oder man benutzt die Methode von Hrn. Kestner. Man löst in Salzsäure auf, fällt den Kalk als kohlensauren Kalk und titrirt mit einer Normalsäure. Bei Gegenwart von Gyps löst man den Weinstein in Salzsäure auf. Die filtrirte Flüssigkeit, mit Chlorcalcium versetzt, wird partiell mit Natronlauge und bis zur vollständigen Neutralisation mit Ammoniak gefällt. Der weinsteinsaure Kalk wird filtrirt, ausgewaschen, geglüht und mit Normallösung bestimmt.

Methode zur Trennung und Bestimmung der Oelsäure und des Stearins bei der Verseifung des Talgs von Hrn. David (Comptes rendus No. 22, 1416). Diese Methode beruht auf der Unlöslichkeit der Stearinsäure in einem Gemisch von 30 Vol. Alkohol und 22 Vol. Essigsäure, in welchem Gemisch die Oelsäure vollkommen löslich ist.

Organische Chemie.

Ueber Aethyloxybuttersäure und deren Derivate (Compt. rendus No. 2, 47) von Hrn. E. Duvillier. Der normale Brom-

buttersäureäthyläther wurde in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei 168—174° und ist Aethyloxybuttersäureäthyläther von der Formel

$$CH\begin{cases}C_2H_5\\OC_2H_5\\COO.C_2H_5\end{cases}.$$

Dieser Aether lässt sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen. Der Bromvaleriansäureäthyläther, auf dieselbe Weise behandelt, lieferte den Aethyloxyvaleriansäureäthyläther, aus dem man die Aethyloxyvaleriansäure darstellen kann. Eine concentrirte Lösung von Kaliumsulfhydrat verwandelt Brombuttersäure oder Bromvaleriansäure in Thiooxybuttersäure oder Thiooxyvaleriansäure.

Hr. de Clermont stellte (Comptes rendus N. 5, 337) Trichloressigsäureanhydrid dar, indem er Phosphorsäureanhydrid auf Trichloracetylchlorür einwirken liess. Dieses Anhydrid bildet eine farblose, das Wasser stark anziehende Flüssigkeit von dem Siedepunkte 223°, welche schon von den HH. Buckney und Thomson beschrieben worden ist. (Diese Berichte X, 698).

Ueber die Bereitung des Amylens von Hrn. Etard (Comptes rendus No. 2, 488). Der Gährungsamylalkohol ist ein Gemisch von activem Amylalkohol oder Aethylmethyläthylalkohol und von inactivem oder Isopropyläthylalkohol. Das Verfahren des Hrn. Etard zur Darstellung des Amylens besteht darin, dass man den käuflichen Amylalkohol in dünnem Strahl auf geschmolzenes Chlorzink fliessen lässt, welches in einer eisernen Retorte oder Quecksilberflasche erhitzt wird. Man erhält so Amylen oder Isopropyläthylen, welches bei 35—38° siedet. Um es von etwas gebildetem isomeren Amylen zu trennen, braucht man nur das Gemisch mit Schwefelsäure, welche mit dem halben Volumen Wasser verdünnt ist, zu schütteln. Bei weiterer Fractionirung des Einwirkungsprodukts gehen bei 95—96° Propylalkohol, bei 108—109° Butylalkohol, endlich bei 128—129° Aethylmethyläthylalkohol über, welcher merkwürdiger Weise nicht zersetzt wurde, aber sein Polarisationsvermögen verlor. Der sehr kleine Rückstand besteht aus Polymeren des Amylens, dem Diamylen, welches bei 165° siedet, und noch anderen, deren Siedepunkte bei 200°, 300°, 350° liegen, aber nicht weiter untersucht sind.

Hr. W. Greene (Bulletin de la société chimique 457) hat dieselbe Reaction mit gewöhnlichem Alkohol versucht und fand, dass sich Wasserstoff, Salzsäure, Aethan, Aether, ölige Produkte, wahrscheinlich Polymere des Aethylens, Wasser und Aldehyd bilden.

Ueber das normale Dimethyläthylen. Die HH. Le Bel und Greene (Bulletin de la société chimique 29, 306) lassen auf dieselbe Weise Butylalkohol auf geschmolzenes Chlorzink fliessen; es entweicht Butylalkohol, Wasser und ein Kohlenwasserstoff. Die Gase

streichen durch Schwefelsäure, welche mit ihrem Volumen Wasser verdünnt ist, um das Isodimethyläthylen zurückzuhalten, und dann durch Brom. Das Bromür wurde getrocknet und fractionirt. Bei 156° destillirt $CH_3CHBr.CHBr.CH_3$, bei 148° $CH_2BrCBr(CH_3)_2$.

Um das normale Dimethyläthylen zu erhalten, wurde das Bromür mit Natrium behandelt, die Gase durch Schwefelsäure geleitet, die mit ihrem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt war, und durch Jodwasserstoffsäure, welche das sich bildende jodwasserstoffsaure secundäre Butylen (Siedepunkt 128°) gelöst zurückhält.

Hr. Wurtz (Bulletin soc. chimique 29, 530) hat Aethylenoxyd in einem Gefäss, welches er Jahre lang aufbewahrt hat, polymerisirt gefunden. Diese feste Modification wird leicht erhalten, wenn man etwas Kalihydrat oder Zinkchlorid dem Aethylenoxyd zusetzt.

Bildung von Aethylenoxyd. Hr. Greene (Bullet. soc. chim. 29, 458) erhielt durch Einwirkung von Natronhydrat auf Aethylenbromür Aethylenoxyd. Ebenso entsteht dieser Körper durch Erhitzen von Jodäthyl mit Natronhydrat auf 180°.

Hr. Grosheintz hat die Nebenprodukte, welche sich bei der Bereitung des Methylallyls bilden, näher untersucht (Bulletin 29, 201). Wie Hr. Wurtz gezeigt hat, bildet sich das Butylen oder Methylallyl, wenn man ein Gemisch von Jodallyl, Zinkmethyl und etwas Natrium auf 130° erhitzt. Dieser Kohlenwasserstoff ist immer von zwei isomeren Butylenen begleitet. 40g Zinkmethyl, 120g Jodallyl, 100g einer Legirung von 97 pCt. Zink und 3 pCt. Natrium wurden zwölf Stunden auf 130° erhitzt. Die Gase, welche sich entwickelten, wurden in Brom aufgefangen und die Bromderivate destillirt. Bei 158° geht Methylallyl über, bei 168° Aethylvinylbromür und endlich bei 175—195° wahrscheinlich Allyltribromür.

Ueber die Bildung von flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen beim Ueberleiten von reinem Wasserstoff über Legirungen von Eisen und Mangan (Comptes rendus 1248). Hr. Cloez hat schon früher eine Anzahl von Verbindungen, welche der Methyl- und Aethylreihe angehören, bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Spiegeleisen erhalten. Lässt man kohlenstoffhaltige Legirungen von Mangan und Eisen auf kochendes Wasser wirken, so wird das Wasser zersetzt. Der Sauerstoff oxydirt die Metalle, ein Theil des Wasserstoffs entweicht, während der andere sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen verbindet, welche ganz ähnlich denen des Petroleums sind.

Ueber Derivate der Isobutylacetylessigsäure von Hrn. Demarçay (Comptes rendus No.16, 1085). Durch Zersetzen der Bromide verschiedene Aether der Acetylessigsäure (Methyl-, Aethyl-, Isopropyl- etc.) mit alkoholischem Kali wurden verschiedene Säuren von

der allgemeinen Formel $3C_nH_{2n-4}O_2 + H_2O$ und $3C_nH_{2n-4}O_3 + H_2O$ erhalten.

Dabei bilden sich einige isolirbare Nebenprodukte, nämlich ein bei 105° siedendes Isobutylketon

$$CH_3.CO.CH_2.CH.(CH_3)_2,$$

dessen Bildung der Einwirkung des Kalihydrats auf etwas nicht bromirte und ätherificirte Isobutylacetylessigsäure zuzuschreiben ist; ferner Essigsäure, Capronsäure, Heptinsäure $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$; eine methylirte und isobutylirte Glycerinsäure von der Formel $CH.OH.CH_3 — COH.C_2.CH(CH_3)_2 — COOH$, Oxyheptinsäure $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$ und Glycerinsäure.

Die Bromirung des Isobutylacetylessigsäureäthers wird vorgenommen, indem man diese Verbindung mit Eis mischt, auf 20° abkühlt und Brom in kleinen Mengen zusetzt.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf die primären, secundären und tertiären Alkohole von den HH. Cahours und Demarçay (Bulletin société chimique 29, 483). Lässt man Oxalsäure auf zwei isomere Alkohole einwirken, wie den Propyl- und Isopropylalkohol, so erhält man sehr verschiedene Resultate. Der Oxalsäureisopropyläther bildet sich in geringerer Menge als der Oxalsäurepropyläther, und es bildet sich daneben stets auch der entsprechende Ameisensäureäther. Methylalkohol verhält sich wie seine höheren Homologen. 3 Aquivalente desselben, mit einem Aequivalent trockner Oxalsäure gemischt, liefern, einige Stunden auf 50° erwärmt und dann der Destillation unterworfen, Oxalsäuremethyläther, Kohlenoxyd, Kohlensäure und geringe Mengen von Ameisensäuremethyläther.

Der primäre Octylalkohol, welcher aus dem Heracleumöl erhalten wird, giebt bei ähnlicher Behandlung Octylen, Ameisensäure und Octylalkohol. Der Oxalsäureamyläther liefert Kohlensäure, Amylen und Ameisensäureamyläther. Der Isooctylalkohol (Methylhexylcarbinol, aus Ricinusöl erhalten) liefert etwas Caprylalkohol, Ameisensäure und Ameisensäurecapryläther. Trimethylcarbinol giebt Butylen, Dimethylcarbinol, Amylen und Spuren von Diamylen.

Oxalsäure spaltet die tertiären Alkohole in Kohlenwasserstoffe und Wasser, welches sich mit der Oxalsäure verbindet, während die primären und secundären Alkohole oxalsaure Aether liefern.

Hr. Lescoeur studirte die Einwirkung von Chlor auf Bromäthyl (Bulletin société chimique 29, 483). Während Chlor aus Jodäthyl das Jod ausscheidet, verläuft die entsprechende Reaction auf Bromäthyl in ganz anderer Weise. Unter Bildung von Salzsäure entstehen Chlor- und Bromderivate nach der Formel:

$$C_2H_5Br + 2Cl = C_2H_4ClBr + HCl$$

Lässt man Chlor langsam auf dem Lichte ausgesetztes Bromäthyl einwirken, so erhält man den bei 84.5° siedenden Körper C_2H_4ClBr.

Dieser zeigt, mit alkoholischem Kali behandelt, keine Gasentwicklung; Silberoxyd verwandelt ihn in Aldehyd und in Chlor- und Bromsilber.

Lässt man Chlor bei 104—108° auf Bromäthyl wirken, so erhält man einen Körper, der ebenfalls die Zusammensetzung C_2H_4ClBr besitzt, sich indessen mit alkoholischem Kali zu Chloräthylen zersetzt,

$$C_2H_4ClBr + KHO = C_2H_3Cl + KBr + H_2O.$$

Bei 137° destillirt $C_2H_3Cl_2Br$, bei 151° ein diesem isomerer Körper; endlich bei 158—162° ein dritter isomerer $C_2H_3Cl_2Br$.

Ueber Derivate des Glycerins von Hrn. Hanriot (Bulletin société chimique 29, 397). Theoretisch sind zwei verschiedene Monochlorhydrine des Glycerins möglich, welche durch Ersetzung des Chlors durch Wasserstoff zwei verschiedene Propylglycole liefern können; diesen beiden Chlorhydrinen entsprechen diese Formeln:

$$CH_2OH.CHOH.CH_2Cl \text{ und } CH_2OH.CHCl.CH_2OH.$$

Hr. Lourencou erhielt den Körper, welcher der ersten Formel entspricht, indem er Salzsäure auf Glycerin einwirken liess. Hr. Hanriot stellte grössere Mengen von Chlorhydrin dar und suchte durch Fractionirung im Vacuum das etwa vorhandene zweite isomere Chlorhydrin darzustellen. Er isolirte so einen Körper, dessen Siedepunkt bei 146° lag, während der des gewöhnlichen Chlorhydrins bei 139° liegt; indessen konnte das normale Propylglycol nicht daraus dargestellt werden.

Um das Propylglycol darzustellen, geht Hr. Hanriot von dem Acetobromhydrin aus, welches leicht durch Einwirkung von Acetylbromür auf trocknes Glycerin erhalten wird. Das Acetobromhydrin dessen Siedepunkt bei 175° liegt, wird durch verkupfertes Zink zu Acetylpropylglycol reducirt.

Ueber .Trimethylglyceramin von Hrn. Hanriot (Comptes rendus No. 21, 1335). Das Monochlorhydrin wurde 12 Stunden mit Trimethylamin auf dem Wasserbade erhitzt, das Einwirkungsprodukt durch Verdampfen von dem Ueberschuss des Trimethylamins getrennt, mit Platinchlorid versetzt und von dem Platinsalmiak abfiltrirt. Durch Concentriren des Filtrats erhält man das Chlorplatinat des Trimethylglycerammoniums. In den Mutterlaugen bleibt noch ein nicht krystallisirbarer Körper zurück, welcher durch Alkohol fällbar ist, das Chlorplatinat des Monomethylglycerammoniums. Das Platinsalz des Trimethylglycerammoniums krystallisirt sehr gut in orangegefärbten Lamellen, welche, obgleich ohne Krystallwasser, an der Luft verwittern unter Verlust von Salzsäure. Das Salz ist in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit erhält man das salzsaure Salz der Base als farblose, syrupdicke Flüssigkeit.

Ueber das Glycolid (Comptes rendus No. 21, 1332). Die HH. Tcherniak und Norton haben das Glycolid, welches als

Ausgangsprodukt für Derivate der Glycolsäurereihe dienen sollte, leicht aus wasserfreiem chloressigsaurem Natron erhalten. Natrium wird in seinem fünfzehnfachen Gewicht an absolutem Alkohol aufgelöst und zu dieser Lösung eine concentrirte alkoholische Lösung von Chloressigsäure geben. Das sich wasserfrei ausscheidende chloressigsaure Natron wird einen Tag auf 100° und dann auf 150° erhitzt. Wird nun die gepulverte Masse mit kochendem Wasser ausgezogen und der Rückstand auf 200° erhitzt, so erhält man das Glycolid, welches bei 220° schmilzt. Die Ausbeute beträgt 80 pCt.

Aethylamin, mit Glycolid zusammengebracht, verwandelt sich in der Kälte schon in Glycolaethylamin. Dieser Körper ist identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Aethylamin auf den Glycolsäureäther, welcher von Heintz dargestellt worden ist.

Das Glycolid löst sich leicht in Anilin auf. Wird dieses Gemisch auf 130° erhitzt und die entstandene, braune Masse in heissem Wasser gelöst, so erhält man zuweilen lange, weisse Nadeln, die bei 108° schmelzen, und zuweilen auch Prismen, deren Schmelzpunkt 92° ist. Dieser Körper ist das Glycolphenylamin $CH_2OH . CONC_6H_5$.

Ueber Monochloraethylacetamid von HH. Tcherniak und Norton (Comptes rendus No. 22, 1409). Lässt man ein Gemisch von Essigsäureäther und Aethylamin zwei Wochen lang stehen und fractionirt dann, so erhält man 85 pCt. reines Aethylacetamid. Trockenes Chlor wirkt sehr energisch auf diesen Körper ein; es bildet sich eine grüne, in Wasser lösliche Flüssigkeit. Diese wurde in Eiswasser gelöst und kohlensaures Kali in kleinen Portionen zugesetzt. Das so erhaltene Chloräthylacetamid

$$N \left\{ \begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_5 \\ Cl \end{array} \right.$$

ist schwer rein zu erhalten; frisch bereitet bildet es ein neutrales, dünnflüssiges Liquidum von schwach campherartigem, reizendem Geruch. Durch Destillation wird es zersetzt. Mit Brom erhält man ähnliche Produkte wie mit Chlor.

Die HH. Tcherniak und Milan Névolé haben Aethylencyanür (Comptes rendus No. 22, 1411) bereitet, indem sie 150 g Aethylenbromür in einem Kolben mit 117 g neunzigprocentigem Cyankalium und der nöthigen Menge Alkohol, um eine dünnflüssige Masse zu bilden, bei 100° zwanzig Stunden erhitzten. Im Vacuum geht bei 140—160° eine farblose Flüssigkeit über, welche sehr bald erstarrt. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, um etwa unzersetztes Aethylenbromür zu entfernen, und die Lösung verdampft, wobei eine amorphe Masse zurückbleibt, welche bei 54° schmilzt und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Cloroform ist, und aus reinem Aethylencyanür besteht. Durch Reduction konnte kein normales Butylendiamin erhalten werden.

Hr. Landolph (Comptes rendus No. 18, 1267) fand, dass die Fluorborverbindungen der Kohlenwasserstoffe, wie das Fluorboraethylen, sehr leicht auf solche sauerstoffhaltige organische Verbindungen reagiren, welche durch Verlust von Wasser Kohlenwasserstoffe bilden können. So bildet sich bei der Einwirkung von Fluorboräthylen, $C_2H_3BoFl_2$, auf Campher bei 220° ein Körper, welcher bei 185—190° siedet.

Die Formel dieses Körpers $C_{12}H_{18}$ lässt zwei Möglichkeiten zu; man kann ihn ansehen als Methylpropyläthylbenzol,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\C_3H_7\end{cases},$$

oder als Aethylcymol,

$$C_6H_4C_2H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}.$$

Das Anethol wird durch Fluorbor in der Kälte zu einem Harz polymerisirt, in der Wärme liefert es Anisol und einen stark campherartig riechenden Körper von der Formel $C_{11}H_{16}O$.

Ueber das Rotationsvermögen des Metastyrols von Hrn. Berthelot (Bulletin Société chimique 29, 354.). Das Styrol, ein Polymeres des Acetylens, dreht das polarisirte Licht nach links und zwar entspricht sein Drehungsvermögen dem Werthe $\alpha_D = -3{,}4^0$.

Es verwandelte sich von selbst, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch unter dem Einfluss der Wärme, in das Metastyrol eine amorphe, hornartige Masse, deren Rotationsvermögen $\alpha_D = -2.2^0$ ist. Analog verwandelt sich das inactive Styrol in inactives Metastyrol.

Hr. Dupré versuchte verschiedene Methoden, um in den Körpern der Fettreihe den Sauerstoff durch Schwefel zu ersetzen. (Bullet. soc. chim. 29, 303.)

Wäre es möglich in den Säuren der Reihe $C_nH_{2n+1}COOH$ den ganzen Sauerstoff successive durch Schwefel zu ersetzen, so müssten folgende drei Arten von Körpern sich bilden: 1) $C_2H_{2n+1}CS.OH$, 2) $C_nH_{2n+1}CO.SH$, 3) $C_nH_{2n+1}CSSH$. Von diesen drei Arten von Säuren sind nur die der zweiten Formel entsprechenden Thiosäuren bekannt. Um die Sulfo- und Thiosulfoverbindungen ebenfalls zu erhalten, stellte Hr. Dupré mehrere Versuche an. Um die Thiosulfopropionsäure darzustellen, liess er einen Strom von Schwefelwasserstoff auf eine Gemenge von Schwefelnatrium und Cyanäthyl in alkoholischer Lösung wirken. Es bildete sich indess hierbei nur sulfopropionsaures Natron. Bei einem entsprechenden Versuch gab Acetonitril sulfoessigsaures Natron.

Ueber das Keton der Dibrenzweinsäure von Hrn. Edm. Bourgoin (Bulletin de la société chimique 29, 309). Bei der trocknen

Destillation der Weinsäure hatte man bisher nur Brenzweinsäure und Brenztraubensäure erhalten. Neben diesem Körper bildet sich aber noch eine geringe Menge eines brenzlichen Oeles, etwa 1 pCt. Die fractionirte Destillation lieferte ein bei 230° siedendes, neutrales, in Wasser wenig lösliches Oel von der Formel $C_8H_6O_2$.

Hr. G. Chancel kommt auf die Nitroverbindungen der Ketone zurück (Comptes rendus No. 22, 1405), mit welchen er sich in früheren Jahren beschäftigt hatte. Im Jahr 1844 studirte er die Einwirkung der Salpetersäure auf das Butyron und beschrieb den so erhaltenen, schön krystallisirenden Körper unter dem Namen Butyrosalpetersäure. Später (1847) wurde derselbe Körper von ihm in Gemeinschaft mit Laurent untersucht und als Nitropropionsäure betrachtet. Neue Versuche haben Hrn. Chancel belehrt, dass dieses Produkt propylsalpetrige Säure und identisch mit dem von Hrn. ter Meer (diese Berichte VIII, 793, 1080) Nitropropan genannten Körper ist. Hr. Chancel ist nun nicht der Ansicht des Hrn. ter Meer, nach dessen Formel $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$, zwei Nitrogruppen durch den Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden sind; er nimmt vielmehr eine Bindung durch den Sauerstoff nach dem Schema —ONO an. Zwar habe Hr. V. Meyer die Nitrogruppen in dem Bromnitropropan vermittelst Zersetzung mit alkoholischem Kali nachgewiesen, indessen liege hier eine molekulare Umlagerung innerhalb der Gruppe —ONO vor. Die anderen Ketone verhalten sich wie das Butyron. Das Propion verwandelt sich in Dinitroäthan oder äthylsalpetrige Säure, das Aceton unter heftiger Reaction in methylsalpetrige Säure, eine dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Bei den zusammengesetzten Ketonen tritt die Gruppe ONO mit Vorliebe an das complicirtere Alkoholradical. So bildet Methylpropylketon propylsalpetrige Säure.

Die HH. Tanret und Villiers (Compt. rendus No. 8, 486) beweisen, besonders durch krystallographische Vergleiche, die Identität von Inosit aus den Muskeln und dem Zucker, welcher in den Nussblättern, den grünen Bohnen und anderen Vegetabilien vorkommt.

Ueber die Stärke von Hrn. Musculus und Gruber (Compt. rendus No. 23, 1459). Die verschiedenen Körper, welche sich bei der Einwirkung von Diastase oder verdünnter Schwefelsäure auf Stärke bilden sind:

Lösliche Stärke, unlöslich in Wasser von 50—60°; die Lösung wird durch Jod roth gefärbt, die feste Substanz dagegen blau. Das Rotationsvermögen ist $\alpha = +218°$, das Reductionsvermögen $= +6$.

Erythrodextrin. Dieser Körper, von Hrn. Brücke wegen der Rotfärbung, die er mit Jod annimt, so bezeichnet, bildet gewöhnlich das Dextrin des Handels. Er unterscheidet sich von dem vorigen ausser

durch seine Löslichkeit in Wasser auch dadurch, dass er in Substanz oder in Lösung durch Jod stets roth gefärbt wird.

Beide Körper werden leicht durch Diastase angegriffen.

Achroodextrin α färbt sich nicht mit Jod und wird etwas durch Diastase angegriffen. Das Rotationsvermögen ist $\alpha = + 210^0$, das Reductionsvermögen $= 12^0$.

Achroodextrin β. Rotationsvermögen $\alpha = + 190^0$, Reductionsvermögen $= 12^0$. Wird in 24 Stunden durch Diastase noch nicht angegriffen.

Achroodextrin γ. Rotationsvermögen $\alpha = + 150^0$, Reductionsvermögen $= 28^0$. Diastase hat keine Einwirkung. Verdünnte, kochende Schwefelsäure verwandeln es in Glycose.

Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rotationsvermögen $\alpha = + 150^0$, Reductionsvermögen $= 66^0$. Es wird durch Diastase nur schwierig angegriffen.

Glycose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Rotationsvermögen $\alpha = + 56^0$. Reductionsvermögen $= 100^0$.

Das Rotationsvermögen der verschiedenen Dextrine, welche durch Saccharification der Stärke entstehen, nimmt mit dem Sacharificationsgrad ab; das Reductionsvermögen sowie die Widerstandsfähigkeit gegen Diastase, nimmt dagegen zu.

Die HH. Musculus und Gruber nehmen an, dass die Stärke ein Polysaccharid $nC_6H_{10}O_5$ ist. Unter dem Einfluss der Diastase und verdünnter Säuren erleiden diese Kohlenhydrate eine Reihe von Veränderungen durch Wasseraufnahme und successive Zersetzungen; jedesmal bildet sich Maltose, während die Molekulargewichte der neu gebildeten Dextrine successive bis zum Achroodextrin γ abnehmen, welches letztere sich wahrscheinlich durch Wasseraufnahme in Maltose verwandelt.

Die Maltose endlich selbst giebt, indem sie ein Molekül Wasser aufnimmt, zwei Moleküle Glycose nach folgender Gleichung.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Hr. L. Prunier (Bulletin de la société chimique 29, 312) setzte seine Untersuchungen über Quercit fort. Wird Quercit mehrere Tage in geschlossenen Röhren mit concentrirter Salzsäure auf 100^0 erhitzt, so erhält man beim Ausschütteln der Mutterlaugen, aus denen unzersetzter Quercit auskrystallisirt, mit Aether einen weissen, krystallisirten Körper, Monochlorquercit, $C_6H_{11}ClO_5$, der bei $198-200^0$ schmilzt.

Aus den Mutterlaugen kann man noch mit Chloroform einen farblosen, dickflüssigen Körper erhalten, welcher in absolutem Alkohol löslich ist, nämlich Monochlorquercitan, $C_6H_8O_3HCl$. Wird der Quercit zwölf Stunden lang mit Salzsäure auf $120-140^0$ erhitzt, so erhält man einen in breiten Nadeln schön krystallirenden Körper, der

bei 155° schmilzt, Trichlorquercit, $C_6H_6O_2(HCl)_3$. Lässt man ferner Salzsäure auf diesen Körper einwirken, so erhält man den Pentachlorquercit, $C_6H_2(HCl)_5$, welcher in gelben Nadeln krystallisirt, bei 102° schmilzt und in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist. Aus den Mutterlaugen dieser Verbindung erhält man bei langsamem Eindampfen eine dicke, hygroskopische Masse, das Monochlorquercitan, welches mit Barytwasser behandelt Quercitan, $C_6H_{10}O_4$, liefert, einen farblosen, neutralen Körper, welcher in Wasser und Alkohol löslich ist.

Nach Demselben (Comptes rendus No. 24, 1460) wirkt Kalilauge wenig auf Quercit bei 100° ein; dagegen erhält man beim Erhitzen auf 200—250° Hydrochinon; ferner eine Säure, welche viel Aehnlichkeit mit der Pyrogallussäure besitzt, Oxalsäure und endlich etwas Malonsäure.

Directe Einführung verschiedener Gruppen der Metalloide in das Benzol oder Toluol von HH. Friedel und Crafts. Diese Chemiker haben schon früher verschiedene Synthesen mittelst Metallchlorüren bewerkstelligt, besonders mit Chloraluminium. So bildete sich (Bulletin de la société chimique 29, No. I, 2) bei der Einwirkung von Cyanchlorür auf Benzol ein Gemisch organischer Säuren besonders Benzoësäure und Phtalsäure:

$$CNCl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5CN.$$

Aus Chlormethyl und Benzol wurde bei Gegenwart von Chloraluminium Durol oder Tetramethylbenzol neben verschiedenen anderen Einwirkungsprodukten erhalten. (Bullet. soc. chim. 29, 481).

Wird Sauerstoff (Comptes rendus No. 14, 826) in ein Gemisch von Aluminiumchlorür und Benzol, welches bis zum Sieden erhitzt ist, geleitet, so erhält man einen schönen, rothen Farbstoff, (Derivat des Phenols) und Phenol. Das Toluol liefert unter denselben Bedingungen Kresol. Schwefel verhält sich wie Sauerstoff, bei 75—80° bildet sich Phenylhydrosulfid, C_6H_5SH, und Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$.

Nach derselben Methode lassen sich auch Kohlensäure, schweflige Säure, Phtalsäureanhydrid in das Benzol einführen (Comptes rendus No. 22, 1368). Kohlensäure giebt Benzoësäure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5Al_2Cl_6 + CO_2 = C_6H_5CO_2Al_2Cl_6,$$

$$C_6H_5 . COOAl_2Cl_6 + H_2O = C_6H_5 . COOH + Al_2Cl_6 . OH.$$

Schweflige Säure wirkt noch viel energischer ein; es entwickelt sich viel Salzsäure, und man erhält die benzolschweflige Säure, $C_6H_5SO_2H$, in schönen Krystallen. Diese Verbindung ist identisch mit dem Körper, den die HH. Kalle, Otto und Ostrop schon früher bei der Einwirkung von Zinkmethyl auch chlorphenylschweflige Säure erhielten.

Phtalsäureanhydrid bildet unter denselben Bedingungen die β-Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5COC_6H_4COOH$, deren Eigenschaften mit

denen der von Hrn. Zincke durch Oxydation des Benzoyltoluols erhaltenen Säure übereinstimmen. Die HH. Albright, Morgan und Woolworth (Comptes rendus No. 14, 887) haben auch Chloräthyl auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium einwirken lassen. Sie erhielten unter anderen Aethylderivaten das Hexäthylbenzol in Prismen, welche bei 123° schmelzen und bei 286° sieden.

Die HH. Vincent und Delachanal (Comptes rendus 340) fanden beim Rectificiren von rohem Benzol, dass die Produkte, welche unter 80° destilliren, hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Cyanmethyl bestehen. Sie schlagen vor, das Cyanmethyl durch Behandlung mit Alkalien zur Bereitung von Ammoniak und essigsauren Salzen industriell zu verwerthen.

Einwirkung des Benzoylchlorids auf Leucin von Hrn. A. Destrem (Compt. rend. No. 8, 484).

Getrocknetes Leucin, mit Benzoylchlorid auf 100° erhitzt, lässt Salzsäure entweichen, während etwas Benzoësäure sublimirt. Zieht man die Masse mit heissem Alkohol aus, so bleibt als amorphes Pulver das Anhydrid des Leucins oder der Amidocapronsäure ungelöst: $(C_6H_{12}NO)_2.O$. In Lösung geht Benzoësäure und ein gelber Körper, welcher in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich ist und bei 85° schmilzt. Wasser zersetzt ihn in Benzoësäure und das eben beschriebene Anhydrid. Dieser Körper ist also Benzoylamidocapronsäureanhydrid: $(C_6H_{11}.C_7H_5ONO)_2O$.

Herr Charles Girard (Bulletin Société chimique 29, 50) liess Barythydrat auf Violanilin und analoge Basen einwirken. Das Violanilin liefert mit Barythydrat unter Druck erhitzt, Ammoniak und eine Rosolsäure; die Sulfosäure des Rosanilinblaus liefert Ammoniak und Rosolsäure; das methylirte Blau Methylanilin und Rosolsäure; endlich Sulfanilinesäure, Pyrocatechin.

Ueber die Einwirkung des Azo- und Azoxybenzols auf die primären und secundären Monamine von den HH. Girard und Caventou (Bulletin de la société chimique 29, 98). Diese Chemiker nehmen an, dass die Farbstoffe wie Violanilin oder Rosanilin, welche sich bei der Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin oder Toluidin und einen Ueberschuss dieser Basen bei Gegenwart von Eisensalzen oder metallischem Eisen bilden, von der Bildung von Azoxybenzol oder Azoxytoluol herrühren nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = (C_6H_5)_2N_2O + H_2O.$$

Wie die HH. v. Dechend und Wichelhaus Violanilin aus salzsaurem Anilin und Azoxybenzol erhalten haben, so erhielten auch die obengenannten Chemiker aus Diphenylamin einen Farbstoff, welcher alle Eigenschaften eines trisubstituirten Violanilins besitzt. Azoxybenzol auf gelöstes, salzsaures Toluidin einwirkend, gab ein Gemenge von Violanilin, Mauvanilin und Rosanilin.

Dieselben Chemiker haben (Bulletin de la société chimique 29, 481) ferner Barythydrat auf Chinin und seine Sulfosäure, welche durch Behandlung des Chinins mit Schwefelsäureanhydrid erhalten wurde, einwirken lassen. Es bilden sich besonders Chinolin und analoge Basen, Methylamin und Säuren, welche noch nicht weiter untersucht worden sind.

Hr. Eug. Varenne bereitet das Oenolin (Bulletin de la société chimique 29, 109), welches im Jahre 1858 von Herrn Glénard zuerst isolirt wurde und dem Wein seine rothe Farbe verleiht, indem er den Wein mit Kalkmilch aufkocht, filtrirt und auswäscht. Der Rückstand wird in 95 procentigem Alkohol suspendirt und mit der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt. Das Oenolin löst sich in Weingeist auf; beim Abdestilliren desselben bleibt es als schwarzes Pulver zurück; es dient dazu, einige Weinsorten künstlich zu färben.

Ueber Weinfarbstoffe von Hrn. Arm. Gautier. Die Catechugerbsäure und ihre Analogen, wie das Quercitin, die Gallusgerbsäuren, endlich die vegetabilischen Farbstoffe sind durch sehr nahe Beziehungen verwandt. So z. B. kann man von dem ersten zur letzteren durch gelinde Oxydation des Gambircatechu übergehen. Diese Körper gehören der aromatischen Reihe an; sie zeigen das Verhalten von Säuren und sind im Wein gewöhnlich als Eisenoxydulsalze vorhanden. Sie scheinen sich durch Oxydation der entsprechenden Gerbsäuren zu bilden.

Hr. Gautier erhielt bei der Analyse folgende Zahlen für die Farbstoffe dreier verschiedener Roussillon-Weinsorten:

Gamey $C_{20}H_{20}O_{10}$. Carignac $C_{21}H_{20}O_{10}$.
Grenache $C_{23}H_{22}O_{20}$.

Ueber das Ergotinin von Hrn. Tanret (Comptes rendus 888). Um das Alkaloid des Mutterkorns krystallisirt darzustellen wird das gepulverte Mutterkorn mit 95 procentigem Alkohol ausgezogen, die so erhaltene Tinctur mit Natronlauge versetzt und dann destillirt. Der Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt, um eine Art Seife zu entfernen und demnächst mit Wasser, dann mit einer Lösung von Citronensäure behandelt. Die Lösung des citronensauren Ergotinins wird mit Aether gewaschen, mit kohlensaurem Kali versetzt, mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Aus einem Kilogramm Mutterkorn wurde 1.2 g Ergotinin und daraus ein Drittel an krystallisirtem Alkaloid erhalten. Das amorphe Alkaloid scheint ein molekulares Umwandlungsprodukt des krystallisirten zu sein. Die Lösungen des Ergotinins färben sich sehr bald unter dem Einfluss der Luft, und es lässt sich aus ihnen dann nur die amorphe Modification erhalten. Hr. Tanret giebt dem Ergotinin die Formel $C_{35}H_{49}N_4O_6$. Seine Salze sind amorph mit Ausnahme des schwefelsauren und des milchsauren Salzes.

Ueber das Pelletierin, ein Alkaloid aus der Granadwurzel von Hrn. Tanret (Comptes rendus 1270). Die Wurzeln und Stängel der Granadwurzel, in grobes Pulver verwandelt, wurden mit Kalkmilch getränkt, mit Wasser ausgezogen und die Auszüge mit Cloroform geschüttelt. Die angesäuerte Chloroformlösung liefert beim Verdunsten das krystallisirte Salz des Pelletierins mit der betreffenden Säure. Um das freie Alkaloid rein zu erhalten, wurden die Salzlösungen mit Kaliumcarbonat zersetzt und dann das Alkaloid mit Aether oder besser Chloroform ausgeschüttelt. Das Pelletierin ist flüchtig, hat einen aromatischen Geruch und bildet ein farbloses Oel. Beim Verdunsten seiner Lösungen an der Luft färbt es sich gelb; es siedet bei 186° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, besonders aber in Chloroform. Es wird durch Platinchlorid nicht gefällt, aber durch Gold und Palladium. Die Salze dieser Metalle sind krystallisirt, aber sehr hygroskopisch.

Hr. Henninger untersuchte die Peptone (Comptes rendus No. 22, 1413). Die verschiedenen Peptone, welche bis jetzt erhalten wurden, enthielten viel Asche, nämlich 3—7 pCt. Durch Endosmose konnte Herr Maly diesen Gehalt auf 0.6 pCt. reduciren. Herr Henninger benutzt die Digestion mit Schwefelsäure um reine Peptone zu erhalten.

Angewandt wurden 1) eine wässrige Pepsinlösung, die durch Dialyse des Magensaftes eines Hundes erhalten war, 2) eine Pepsinlösung in Glycerin nach der Methode von Herrn von Wittich erhalten, 3) käufliches, sehr wirksames Pepsin.

Die Albuminoidstoffe wurden so viel wie möglich von den mineralischen Bestandtheilen befreit, dann mit dem Fünffachen ihres Gewichtes an Wasser, welches mit $\frac{3}{1000}$ Schwefelsäure angesäuert war, und der zur Verdauung nöthigen Menge Pepsin übergossen. Nach 3 mal 24 Stunden wurde die Flüssigkeit filtrirt, durch Baryt von der Schwefelsäure befreit und bei 60—70° eingedampft. Der syrupartige Rückstand wurde mit Alkohol in kleinen Portionen versetzt, bis sich die Flüssigkeit trübte und beim Stehen in zwei Schichten trennte. Die untere Schicht besteht aus unreinem Pepton, welches die fremden Substanzen enthält, die obere aus reiner Peptonlösung. Sie wird allmählig in ihr sechsfaches Volumen 98 procentigen Alkohols gegossen und damit stark umgeschüttelt. Das Pepton wird mehrmals in wenig Wasser aufgelöst und mit kaltem, dann mit warmem Alkohol gefällt. Um die Albuminstoffe unlöslich zu machen wird die Lösung noch mit Aether geschüttelt. Nach der Dialyse erhält man ein weisses, amorphes Pulver, welches sehr leicht in Wasser und in Eisessig löslich und schwach sauer ist. Die Peptone verbinden sich mit Säuren. Die Fibrin-, Albumin- und Caseïnpeptone haben alle drei die gemeinschaftlichen Eigenschaften der Albuminstoffe und stehen dem Gelatin

sehr nahe. Wäre ihr Rotationsvermögen nicht verschieden, so würde man sie nicht von einander unterscheiden können.

Die Analyse der drei Sorten ergab folgende Zahlen:

	Fibrinpepton	Albuminpepton	Caseïnpepton
Aschengehalt	0.31	0.054	1.15
C	51.43	52.28	52.13
H	7.05	7.03	6.98
N	16.66	16.38	16.14.

Hr. Henninger nimmt mit den HH. Würtz und Hoppe-Seyler an, dass die Peptone Hydratationsprodukte der Albuminstoffe seien. Sie bilden sich auch unter dem Einfluss derjenigen Körper, welche gewöhnlich hydratisirend wirken, als Wasser oder verdünnte Säuren.

Hr. Henninger wandte zur Untersuchung des Einflusses wasserentziehender Mittel auf die Peptone Essigsäureanhydrid an. Durch Erhitzen eines Gemenges von 10 Theilen Fibrinpepton und 25 Theilen Essigsäureanhydrid auf 80° erhält man ein Produkt, welches mit allen seinen Eigenschaften sich dem Syntonin nähert.

Hr. P. Schützenberger stellte Versuche mit Wolle an (Comptes rendus No. 12, 767). Wird Wolle mit wässerigem Barythydrat in Autoclaven erhitzt, so zeigt sie dasselbe Verhalten wie die Albuminstoffe; sie bildet nämlich Ammoniak, Essigsäure, Kohlensäure und verschiedene Amidokörper. Verschiedene Wollsorten, die untersucht wurden, ergaben die nahezu gleiche Zusammensetzung C = 50, H = 7, N = 17. Menschenhaare ergaben ähnliche Resultate.

Ueber Milchsäuregährung von Hrn. Boutroux (Comptes rendus No. 11, 603). Hr. Pasteur hat im Jahre 1857 angegeben, dass Zucker durch einen niedrigen Organismus in Milchsäure übergeführt wird. Hr. Boutroux suchte dieses Ferment rein zu erhalten. Es überzieht gewöhnlich die Gährungsflüssigkeit als dünnes Häutchen und bildet ovale Zellen, die aus zwei gleichgrossen Endzellen bestehen. Beim Beginn der Gährung zeigen sie öfters grosse Verschiedenheiten in Form und Stellung, die sich indess nach einiger Zeit ausgleichen.

Glycose ist zur Vermehrung dieses Ferments sehr geeignet; der krystallisirte Zucker dagegen viel weniger. Gegenwart von Sauerstoff ist nothwendig; die Flüssigkeit kann sogar sauer sein. Nicht allein auf zuckerhaltigen Flüssigkeiten kann das Milchsäureferment sich entwickeln, sondern es gedeiht ebensogut auf einem Gemenge von Hefelirung und Alkohol mit oder ohne Essigsäure. Hr. Boutroux betrachtet das Milchsäureferment und *Mycoderma aceti* als ein und denselben Organismus, dessen Functionen je nach der Umgebung in welcher er sich befindet, wechseln.

Ueber die Gegenwart des Harnstofffermente in der Luft von Hrn. Peter Miquel (Comptes rendus No. 6, 387). Während Hr. Pasteur, van Tighem und Andere die Umwandlung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak einem niederen Organismus zuschreiben, glauben Andere, dass der ammoniakalische Harn auch ohne Gegenwart eines Fermentes in Gährung übergehen könne. Nach Hrn. Musculus z. B. (1876) wäre das Ferment des Harnstoffs ein Mucus, welcher sich in der Blase befindet und die Eigenschaften der löslichen Fermente besitzt. Hr. Miquel wies bei tausendfacher Vergrösserung in dem Thau, welcher in der Nähe von Fabriken, die kohlensaures Ammoniak producirten, oder von Orten, wo Harn verweste, wie Closets etc., gesammelt war, ein aus je 5 Zellen bestehendes, organisches Ferment nach.

Die HH. Schloesing und Muntz (Comptes rendus No. 13, 892) haben die Nitrification durch organisirte Fermente näher studirt. Sie untersuchten, welcher Classe niedriger Organismen die Nitrification zuzuschreiben sei. Zu diesem Zwecke wurden besonders diejenigen Pilze geprüft, welche nach Hrn. Pasteur die Eigenschaft besitzen, leicht Sauerstoff auf organisirte Körper zu übertragen, wie *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo* und *recemosus*, *Mycoderma aceti* und *vini*. Die Resultate blieben indess erfolglos. Die Pilze besitzen nicht die Fähigkeit, den Stickstoff zu oxydiren. Ein Theil des Stickstoffs der Salpetersäure oder des Ammoniaks wird beim Vegetationsprocess verbraucht; theilweise wird sogar freier Stickstoff ausgeschieden.

---

78. H. Schiff, aus Turin, 2. Februar 1879.

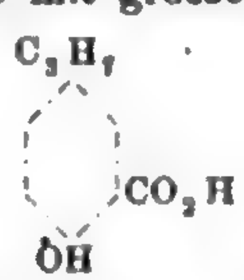
Die Cumophenolcarbonsäure $C_6H_2 . C_3H_7 . CO_2H . OH$ wird nach E. Paternò und G. Mazzara (Gazz. chim.) erhalten, indem man 20 g Cumophenol $C_6H_4\langle{}^{C_3H_7}_{OH}$ bei 145—150° während 8 Stunden unter allmäligem Zufügen von Natriumstückchen einem Kohlensäurestrom aussetzt. Man zersetzt die Masse durch verdünnte Salzsäure, trennt Säure und Cumophenol durch eine Lösung von Ammoniumcarbonat und fällt aus dieser Lösung die Säure wieder mit Salzsäure. Die Cumophenolcarbonsäure krystallisirt in perlglänzenden Tafeln, welche bei 120°.5 schmelzen, sich wenig in heissem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. Analysirt wurden die Säure, das Bariumsalz $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, das Bleisalz $(C_{10}H_{11}O_3)_2Pb$ und das Silbersalz $C_{10}H_{11}AgO_3$, welche alle wasserfrei krystallisiren. Bei

Einwirkung von Phosphorchlorid entsteht keine gechlorte Säure, sondern ein Chlorid, welches mit Wasser wieder die ursprüngliche Säure liefert. Die Säure ist mit den verschiedenen Oxycuminsäuren isomer und enthält die Gruppen OH und C_3H_7 sehr wahrscheinlich in der Stellung 1 : 4, während das C_3H_7 in dem Cuminsäurederivat als Isopropyl enthalten ist.

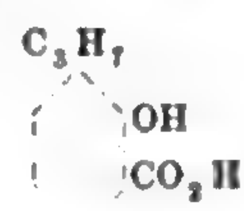
Zwei weitere isomere Normalpropylderivate sind von P. Spica (Gazz. chim.) dargestellt worden. Er stellt aus Normalpropylbenzol zwei isomere Sulfosäuren dar, aus diesen zwei isomere Propylphenole und verwandelt diese durch Natrium und Kohlensäure in die entsprechenden Propylphenolcarbonsäuren.

Parapropylphenol:	Orthopropylphenol:
Siedepunkt 330.6 — 232°.6 corr.	224.6 — 226°.6 corr.
$D_{0°}$ = 1.0091	1.0150
$D_{100°}$ = 0.9324	0.9370
Methyläther:	Methyläther:
Siedepunkt 214 — 215°.5 corr.	207 — 209° corr.
$D_{0°}$ = 0.9636	0.9694
$D_{100°}$ = 0.9125	0.9168
Acetylderivat:	
Siedepunkt 243 — 244° corr.	
$D_{0°}$ = 1.0290	
$D_{100°}$ = 0.9423	
Carbonsäure:	Carbonsäure:
Schmelzpunkt 98°	Schmelzpunkt 93 — 94°.

Von beiden Carbonsäuren sind ausserdem mehrere Salze analysirt worden. — Spica discutirt die Constitutionsformeln beider Phenole und der daraus dargestellten Carbonsäuren und kommt zum Schluss, dass letztere mit grosser Wahrscheinlichkeit als



und



zu betrachten seien. Bezüglich der Darstellungsmethoden der verschiedenen Verbindungen und bezüglich des Vergleichs mit den übrigen Oxycuminsäuren verweise ich auf die Abhandlung selbst.

Nach R. Panebianco (Gazz. chim.) ist das Acetotoluid 1 : 4,

$$C_6H_4 \langle {CH_3 \atop NH . CO . CH_3},$$

eine dimorphe Substanz. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung scheidet es sich in grösseren, monoklinen Krystallen aus, während es bei rascher Ausscheidung aus heissen oder aus kalten,

übersättigten Lösungen in trimetrischen, feinen Prismen und Nadeln krystallisirt. Beide zeigen denselben Schmelzpunkt 148—149°. Der Verfasser erinnert an den Dimorphismus des Hydrochinons und des Paranitrophenols, für welche ebenfalls die Stellung 1 : 4 angenommen wird.

A. Oglialoro (Gazz. chim.) hat Phenylzimmtsäure dargestellt, indem er molekulare Mengen von phenylessigsaurem Natron und Benzaldehyd mit überschüssigem Acetanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzte.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \vdots \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \vdots \\ CH_2 . CO_2H \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 & C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ CH = & C - CO_2H. \end{matrix}$$

Die Säure krystallisirt in haarfeinen, wolligen Nadeln, welche bei 169° schmelzen. Das Bariumsalz enthält $(C_{15}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$. Bleisalz und Silbersalz sind wasserfrei. Mit 3 pCt. Natriumamalgam behandelt, verwandelt sich die Säure in Dibenzylcarbonsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 & C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ CH_2 - & CH . CO_2H, \end{matrix}$$

welche gegen 83° schmilzt und identisch ist mit der Säure, welche Wurtz bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Mischung von Benzylchlorür und Chlorkohlensäureäther erhielt. Beide Säuren zeigen dieselbe Schmelzpunktdifferenz von 86°, welche auch zwischen Zimmtsäure (133°) und Hydrozimmtsäure (47°) beobachtet wird.

Aus dem alkoholischen Extrakt von *Teucrium fruticans* hat A. Oglialoro einen bei 80—85° schmelzenden, fettähnlichen Kohlenwasserstoff und ein krystallisirtes Glycosid, das Teukrin, abgeschieden. Letzteres entspricht der Formel $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder $C_{21}H_{26}O_{11}$ und krystallisirt aus Eisessig in bei 228—230° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird neben Glycose als Spaltungsprodukt eine noch nicht genauer untersuchte Säure erhalten. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure und Weinsäure eine Säure $C_8H_8O_3$, welche aus heissem Wasser in kleinen, bei 180° schmelzenden Prismen krystallisirt. Es wird noch näher untersucht, ob letztere Säure etwa mit einer der bekannten Oxytoluylsäuren identisch sei.

Für die Constitution des Amygdalins habe ich früher (1870) eine Formel entwickelt, wonach dieses Glycosid, nicht als Amid, sondern als das Nitril der Amygdalinsäure, nämlich als

$$C_{12}H_{14}O_3 \begin{cases} (OH)_7 \\ O . C_7H_7 . CN \end{cases}$$

zu betrachten ist und bei der Spaltung zunächst in Glycose und Hydrocyanbenzaldehyd,

$$C_6H_5CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown CN, \end{matrix}$$

das Nitril der Mandelsäure, zerfällt. M. Fileti (Gazz. chim.) hat nun versucht, durch Wasserstoffaddition die diesen Nitrilen entsprechenden Amine darzustellen. Indem er unter den in der Abhandlung näher angegebenen Bedingungen Zink und Salzsäure auf verdünnte Lösung von Amygdalin oder von rohem Kirschlorbeeröl einwirken liess, hat er, unter Reduction des Hydroxyls, schliesslich in allen Fällen dasselbe Chlorhydrat $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH_2$, HCl erhalten, welches aus Alkohol in grossen, bei 217° schmelzenden Blättern krystallisirt und theilweise sublimirt. Auch das Chlorhydrat wurde analysirt. Die freie Base scheidet sich aus der ätherischen Lösung als Oel ab, welches allmälig zu einer blättrigen Masse erstarrt; sie schmilzt bei 101—104°. Die Ausbeute ist eine nur geringe, da bei Anwendung des Oels der grösste Theil in Hydrobenzoïn verwandelt wird. Bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff wurde nur salzsaures Methylamin erhalten. Auch gegen Chlor und Schwefelsäure verhalten sich die das Mandelsäurenitril enthaltenden rohen Oele verschieden von dem blossen Gemenge von Aldehyd und Cyanwasserstoff. Im letzteren Falle bildet Chlor nur Chlorammonium und Chlorbenzoylchlorür. Fileti glaubt, dass die verschiedenartigen Resultate, welche bei anscheinend derselben Reaction mit blausäurehaltigem Bittermandelöl von verschiedenen Chemikern erzielt wurden, in der verschiedenartigen Zusammensetzung und Constitution des Oeles und in der mehr oder minder fortgeschrittenen Spaltung des Nitrils ihre Erklärung finden könnten.

Nach G. Papasogli (Gazz. chim.) können sehr geringe Mengen von Kobalt durch die blutrothe Färbung entdeckt werden, welche in alkalischen Lösungen von Kaliumkobaltcyanür mittelst gelben Schwefelammoniums erzeugt wird. Die Gegenwart von Nickel thut der Schärfe der Reaction keinen Eintrag. Wird das Schwefelammonium über die Kobaltlösung geschichtet und die Färbung an der Trennungsfläche beobachtet, so kann die Färbung noch mit $\frac{1}{2}$ cc Lösung, enthaltend $\frac{1}{20}$ mgr Kobalt, beobachtet werden. Die Färbung verschwindet langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen.

F. Selmi (Accad. di Bologna) hat aus faulendem Eiereiweis eine nicht flüchtige, alkaloidartige Substanz ausziehen können, deren Chlorhydrat in farblosen Nadeln krystallisirt, und welche auf Frösche dem Curare ähnlich wirkt. Er hofft von dieser Substanz grössere Mengen erhalten und damit ein eingehenderes Studium vornehmen zu können.

Rob. Schiff (Gazz. chim.) hat beobachtet, dass bei Einwirkung von Acroleïn auf Aldehydammoniak unter Freiwerden von Aldehyd Acrolammoniak gebildet wird. Lässt man Valeraldehyd auf eine Chloroformlösung von Aldehydammoniak wirken, so kann das ausgeschiedene Wasser (2 Mol.) direkt gemessen werden. Das Hauptprodukt der

Reaction sind zwischen 200° und 220° siedende, flüssige Basen, welche nicht hinlänglich rein erhalten werden konnten. Wahrscheinlich sind es Oxyaldine, wie ich sie früher bei Einwirkung von Aldehyd auf Aldehydammoniak erhalten habe.

Veranlasst durch die Mittheilung von E. Lippmann u. W. Strecker (diese Ber. XII, 74) über Amylidenanilin, welches sich bei Einwirkung von Valeraldehyd auf Anilin in der Kälte bildet, und aus welchem bei 0° ein krystallisirtes Chlorhydrat und ein Chloroplatinat erhalten werden kann, habe ich das dickflüssige Amid, welches ich früher bei derselben Reaction bei 100° erhalten habe, der gleichen Behandlung unterworfen. Die Verbindung hat sich seit 15 Jahren unverändert erhalten und sich nur etwas dunkler gelb gefärbt. Sie giebt auch mit auf 0° abgekühlter, concentrirter Salzsäure kein Chlorhydrat. Aus der bei starkem Schütteln entstehenden Emulsion, scheidet sich das Amid allmälig unverändert als ölige Schicht ab. In der bei Zusatz des gleichen Volums Weingeist entstehenden Lösung bewirkt Platinchlorid keine Fällung. Die Identität des beiderseits angewandten Valeraldehyds vorausgesetzt, sind also die in der Kälte und die bei 100° gebildeten Verbindungen völlig verschieden. Beide Substanzen wirken übrigens quantitativ genau nach gleichen Mol., unter Abscheidung eines Wassermoleküls, auf einander ein.

---

79. R. Gerstl, aus London, den 13. Februar.

Die Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 16. v. M. brachte uns die folgenden Mittheilungen:

W. H. Perkin, „Ueber die Wirkung von Isobuttersäureanhydrid auf aromatische Aldehyde [1]).“ Ein Gemisch von Cuminaldehyd, wasserfreier Isobuttersäure und isobuttersaurem Natron wurde in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Kohlensäure. Das Produkt wurde mit Wasser gemengt in einer Retorte erhitzt, bis das Destillat von öligen Beimengungen nahezu frei war. Nach dem Abkühlen wurde der wässrige Theil vom öligen getrennt, der letztere mit einem Ueberschuss von Natronlösung gekocht, sodann angesäuert und die abgeschiedene, ölige Säure in leichtem Petroleum gelöst. Die aus dieser Lösung abgesetzten, schiefen Krystalle erwiesen sich in der Analyse als eine Verbindung von Cumenyl-, Croton- und Isobuttersäure. Bei Substitution von Benzaldehyd in der eben beschriebenen Reaction entstand Phenylcrotonsäure. Bei Anwendung von Isobuttersäure, welche durch wiederholtes, fractionirtes Destilliren gereinigt wurde und somit von

[1]) Diese Berichte X, 299, 1604.

Propionsäureanhydrid so viel als möglich befreit worden war, wurden bedeutend geringere Mengen von Crotonsäuren erhalten. Die überdestillirende, ölige Substanz besteht, wenn Benzoylhydrid benutzt wird, hauptsächlich aus Butenylbenzol, das bei 184—186° siedet und durch Chromsäure oxydirt Benzoë- und Essigsäure giebt. Verfasser bezeichnen dasselbe als β-Butenylbenzol. Das Dibromid desselben, das Bromderivat und das Dibromid sind dargestellt und bestimmt worden. Bei Anwendung von Cuminaldehyd wurde β-Isopropylbutenylbenzol erhalten,

$$C_6H_4(C_3H_7)COH + (C_4H_7O)_2O = C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\C_4H_7\end{cases} + C_4H_8O_2 + CO_2.$$

Sein Siedepunkt ist 8° niedriger als der des α-Körpers. Wenn Zimmtaldehyd benutzt wurde, so entstand Butenylcinnamol $C_6H_5.C_2H_2.C_4H_7$. Es oxydirt sich rasch und bildet mit Pikrinsäure eine rothe, krystallinische Verbindung. Mit dem Natron- oder Wasserstoffsalze der Salicylsäure erhitzt, giebt Isobutylsäure Orthobutenylphenol und ein farbloses Oel, das bei 223—225° siedet, 1.0171 spec. Gew. besitzt und nach Rauch und Cedernholz riecht. Paraoxybenzaldehyd giebt unter den beschriebenen Umständen Parabutenylphenol und Anisaldehyd β-Parabutenylanisol.

A. Dupré und H. W. Hake, „Zwei neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Kohlenstoff — 1) gravimetrisch, 2) chromometrisch — und deren Anwendung auf Wasseranalyse". Die gravimetrische Methode besteht im Verbrennen des zu bestimmenden Kohlenstoffkörpers in einem Strom von Sauerstoff, Leiten der entstandenen Kohlensäure in eine Pettenkoffer'sche Röhre, die mit einer klaren Lösung von Barythydrat gefüllt ist, Aufsammeln des gewonnenen Bariumcarbonates auf einem Filter, Waschen desselben erst mit Barytwasser, dann mit reinem Wasser und endlich mit verdünnter Salzsäure, die vorher zum Ausspülen der Pettenkoffer'schen Röhre benutzt worden war. Die durchs Filter gegangene Chlorbariumlösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand durch Glühen mit Schwefelsäure, der ein klein wenig Salpetersäure zugesetzt worden, in Sulfat überführt, und dieses dann gewogen. Die Verbrennungsröhre enthält etwas granulirtes Kupferoxyd. Es ist nicht nothwendig speciell zu beschreiben, welche Vorsichtsmassregeln gebraucht werden müssen, um die Kohlensäure der Luft vom Sauerstoff und der Barytlösung fern zu halten. Die folgenden, in Versuchen mit Zucker erhaltenen Resultate sprechen für die grosse Genauigkeit des Verfahrens:

In die Verbrennungsröhre eingeführter Kohlenstoff	Kohlenstoff, berechnet aus dem Bariumsulfat
0.01344	0.01340
0.00755	0.00738
0.00535	0.00551

In die Verbrennungsröhre eingeführter Kohlenstoff	Kohlenstoff, berechnet aus dem Bariumsulfat
0.00390	0.00398
0.00137	0.00163
0.00079	0.00085
0.00034	0.00027.

Es ist deshalb diese Methode präcise genug, den in einem Liter recht guten Wassers enthaltenen Kohlenstoff zu bestimmen.

Die chromometrische, oder wie Verfasser es vorziehen dieselbe zu nennen, nephelometrische Methode besteht im Verbrennen des Kohlenstoffs genau so wie oben beschrieben worden, nachher aber im Einleiten der Kohlensäure in eine Normallösung (2 pCt.) von basischem Bleiacetat und Vergleichen der hervorgerufenen Trübung mit derjenigen, welche durch die von einer bekannten Menge Kohlenstoff (Zucker) herrührenden Kohlensäure erzeugt wird. Dieses Verfahren ist empfindlich genug einen Unterschied von 0.03 mg noch recht deutlich anzuzeigen. Um die geringste Spur eines Verlustes an Kohlenstoff beim Auskratzen des trockenen Rückstandes aus der Abdampfschale zu verhindern, schlagen Verfasser vor, Schalen aus dünner Silberfolie zu gebrauchen, die in Platinschalen liegen und, wenn die Eindampfung beendigt ist, ganz und gar herausgenommen, zusammengefaltet und so mitsammt dem Rückstande in die Verbrennungsröhre gebracht worden [1]).

In Erwiderung auf einige in der Discussion vorgebrachte Einwendungen erklärte Hr. Dupré, dass die Niederschlagbildung in der basischen Bleiacetatlösung recht gleichförmig vor sich ginge; dass während des Abdampfens keine alkalischen Carbonate entstehen können, da dem Wasser vorher Phosphorsäure zugesetzt wird; endlich dass der Gebrauch der oben angegebenen Schalen durchaus nicht blosse Spielerei sei, da der Rückstand von 50 ccm Wasser nicht so leicht entfernt und transferirt werden könne, wie der von einem Liter Wasser.

E. Frankland und A. Lawrance, „Ueber Zinnäthyl". Einwirkung von Zinkäthyl auf trocknes Zinnchlorür — versucht um Zinnäthyl zu gewinnen — ergab folgende Reaction:

$$2\,SnCl_2 + 4\,ZnEt_2 = Sn + SnEt_4 + 4\,ZnEtCl,$$

so dass dies ein bequemes Verfahren zur Darstellung grösserer Mengen von Zinnteträthyl an die Hand giebt. Stücke geschmolzenen Zinnchlorürs werden in einen kalt gehaltenen Kolben mit Zinkäthyl eingetragen. Wenn eine Probe der Mischung, mit einem Glasstabe herausgenommen, an der Luft nicht mehr raucht, so hört man mit dem Zusetzen des Chlorüres auf. Die teigige Masse wird im Oelbade

[1]) Solche Schalen, von 50 ccm Inhalt, liefern die bekannten Metallurgen Johnson und Matthey für 8 sh. 6 ℘ das Stück.

destillirt; das Destillat, das etwas freies Zinkäthyl enthalten soll, wird in Wasser gegossen, das Zinkoxydhydrat in dünner Schwefelsäure gelöst und die schwere Schichte von öligem Zinntetrāthyl abgezogen und gereinigt. Die gereinigte Substanz hat bei 180° keine Wirkung auf Aluminium, Natrium, Magnesium, Aceton oder Aethyloxalat. Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie weder von Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickoxyd, Sauerstoff, noch von Schwefelwasserstoff angegriffen. Schweflige Säure wird langsam absorbirt, — es zeigen sich nach mehreren Wochen Krystalle, die sich als Zinntriäthylsulfat erweisen. Die Einwirkung ging wahrscheinlich nach der Gleichung

$$Sn\,Et_4 + SO_2 + O = SO_2\,Et\,(Sn\,Et_3\,O)$$

vor sich. Bei Ausschluss von Luft ergab sich dasselbe Resultat, nur trat eine grössere Menge von metallischem Zinn auf, aus welcher Thatsache Verfasser schliessen, dass die Oxydation während des Lösens und Verdampfens der Produkte stattfand.

R. S. Dale und C. Schorlemmer, „Ueber Aurin". Verfasser hatten vor einiger Zeit angegeben, dass Aurin, mit alkoholischem Ammoniak behandelt, Rosanilin liefert. Dies schuf das Dilemma, dass, wenn Aurin die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ hat, dem Rosanilin nicht die von Hofmann angewiesene Formel $C_{20}H_{19}N_3$ zukommen könne. Verfasser wiederholten daher ihre Untersuchung und fanden ihre ursprüngliche Angabe ganz richtig. In der That geben Gräbe und Caro dem Aurin dieselbe Formel. Auf die von Zulkowsky gemachte Angabe, dass die Methode der Verfasser nur magere Resultate liefere und für den Betrieb im Grossen ganz und gar werthlos wäre, erwidern die Verfasser, dass ihr Verfahren unter gewissen Bedingungen (die sie nicht veröffentlichen wollen) ganz vortrefflich sei. Die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der erwähnten Formel des Aurins nimmt zu, wenn man das aus demselbem entstehende Rosanilin mit E. und O. Fischer als Pararosanilin ansieht. Die Bildung des Aurins wäre durch die Gleichung

$$C_2H_2O_4 + 3\,C_6H_6O = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2 + 2\,H_2O$$

auszudrücken. Es wurden Ammoniumaurin, $C_{19}H_{14}O_3(NH_3)_2$ und Tetrabromaurin, $C_{19}N_{10}Br_4O_3$, dargestellt und die Wirkung von Chloracetyl und Essigsäureanhydrid untersucht; es bildete sich eine weisse, durch Salzsäure leicht zerlegbare Verbindung von der Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_3 \,.\, C_4H_6O_3$. Mit Schwefligsäure entsteht

$$(C_{19}H_{14}O_3)_2\,SO_3H_2 + 4\,H_2O.$$

Ueberhaupt bildet Aurin mit Säuren stabile, gut krystallisirende Salze, während seine Verbindungen mit Basen höchst unbeständig sind. Rosolsäure ist dem Aurin in dieser Beziehung ganz ähnlich, weshalb Verfasser vorschlagen, sie „Rosaurin" zu nennen.

W. C. Williams, „Ueber Diisobutylabkömmlinge". Diisobutyl, erhalten durch Einwirkung von Natrium auf Bromisobutyl, siedet bei 108° unter 745 mm Druck, ist bei — 17° noch flüssig, hat bei 0° ein spec. Gew. von 0.7088 und den Refractionsindex 1.3901 für die rothe K-Linie bei 16°. Der isoprimäre Alkohol riecht nach Pomeranzen und schmeckt brennend scharf; ist flüssig bei — 17°, siedet bei 179—180° unter 765 mm Druck und hat bei 0° ein spec. Gew. von 0.841. Oxydation desselben liefert Isooctylsäure, eine ölige, bei 218—220° siedende Flüssigkeit von 0.926 spec. Gew. bei 0°, löslich in Alkohol und Aether, nahezu unlöslich in Wasser. Die Calcium-, Strontium- und Kupfersalze sind besonders charakteristisch. Der isosecundäre Alkohol wird nur in geringer Menge erhalten; er siedet bei 160—163° und hat bei 15° ein spec. Gew. von 0.820. Die Oxydation desselben liefert ein Keton, das bei 159—161° siedet, bei 14° ein spec. Gew. von 0.865 hat und bei der Oxydation sich in Essig- und wahrscheinlich Isobuttersäure spaltet.

J. B. Hannay, „Ueber die Wirkung von Chlor auf Jod". Wiederholte Untersuchung des vom Verfasser vor einiger Zeit angekündigten Tetrachlorjods hat ergeben, dass ein solcher Körper nicht existirt.

Die Sitzung vom 6. Februar war der Discussion über Hrn. Tidy's Vortrag über die Analyse von Trinkwässern [1]) gewidmet. Hr. Frankland entgegnete auf die vom Verfasser gegen den Verbrennungsprocess gemachten Einwendungen im Wesentlichen folgendermaassen: Hr. Tidy behauptet, die giftigen, organischen Bestandtheile von Cloakenwässern seien flüchtig und entgingen desshalb der Analyse; an einer anderen Stelle jedoch werden diese Stoffe Keime genannt, — diese können keine Gase sein, ja nicht einmal Flüssigkeiten; Keime müssen feste, einem Ei ähnliche Körper sein. Was die von Hrn. Tidy behauptete Oxydation der organischen Stoffe beträfe, so sei diese Behauptung eine ganz und gar unhaltbare; denn um Kohlenstoff und Stickstoff bis zur Flüchtigkeit zu oxydiren, müssten dieselben in Kohlensäure und Salpetrigsäure übergehen. Dies könnte aber wohl kaum in einer Schwefligsäureatmosphäre zu Stande kommen, da man ja solch vollkommene Oxydation kaum mittelst Permanganats erwirkte. Dass die Handhabung von Schwefligsäure bei sehr unreinen Wässern Hrn. Tidy nicht gut gelang, sei wohl dem zuzuschreiben, dass zu wenig Schwefligsäure angewendet worden wäre. Ueberdies sei es, bemerkte Hr. Frankland, unnöthig, ein Wasser zu analysiren, das eine bedeutende Menge von Schwefligsäure zur Fernhaltung des atmosphärischen Sauerstoffs erfordere, da solches ganz sicherlich schon durch Ansehen und Geruch als für Trinkzwecke unbrauchbar sich erweisen muss.

---

[1]) Diese Berichte XII, 188.

Den Albuminoïdammoniakprocess berührte Hr. Frankland nur leichthin; die zum Beweise der Werthlosigkeit dieser Methode angeführten Beispiele übergehe ich, da sie nur locales Interesse haben. Den sogenannten directen Oxydationsprocess verwirft der Redner, weil viele organischen Stoffe ebenso leicht und schnell oxydirt werden wie Nitrite. Was endlich die von Hrn. Tidy so hoch angeschlagene Farbenprobe anlange, so muss diese nicht nur als werthlos, sondern sogar als missleitend angesehen werden, insofern nämlich die geringste suspendirte Menge einer unschädlichen Substanz einem Wasser in einer langen Röhre ein trübes Aussehen geben würde, während eine Lösung von z. B. Harnstoff klar erschiene.

Hr. Wanklyn, der hierauf die in Rede stehende Mittheilung besprach, hegt bezüglich Frankland's Verbrennungsprocess eine noch minder gute Meinung als Hr. Tidy. Vor Jahren schon hatte er angegeben, dass die organischen Stoffe im trocknen Rückstande des verdampften Wassers ganz und gar verschieden von denen seien, die ursprünglich in jenem Wasser gewesen. Es wäre bekannt, wie leicht z. B. Cellulose bei Einwirkung von selbst schwachen Säuren sich sehr schnell verändere.

Hr. Dupré spricht sich für die Vortheilhaftigkeit von Wanklyn's Ammoniakprocess aus. Was die angebliche Schwierigkeit, alkalische Permanganatlösungen von Ammoniak frei darzustellen, betrifft, so könne er behaupten von einer solchen nichts zu wissen.

Eine im Gange der Discussion aufgeworfene Frage, warum Hr. Tidy und Andere die giftig wirkenden Bestandtheile des Cloakenwassers als flüchtig ansehe, beantwortete dieser damit, dass er Flüchtigkeit mit virulenter, physiologischer Wirkung als Hand in Hand gehend ansehe.

In der Königl. Gesellschaft hatten wir am 23. Januar eine Notiz über „Lactin“ von E. J. Mills und J. Hagarth, und eine zweite über „Chemische Aequivalenz“ von denselben. Erstgenannter Körper wurde im polarisirten Lichte untersucht, und es ergab sich, dass seine initiale specifische Drehung 92.63^0 beträgt, die permanente 59.17^0, dass die Aenderung im Drehvermögen einer Lactinlösung durch eine mathematische Gleichung ausdrückbar ist, dass, wenn die specifische Drehung 64.8^0 erreicht, eine neue Gleichung für das Gesetz der Aenderung erfordert wird; endlich, dass die Initiallöslichkeit von Lactin in Wasser wie 1 : 10.64 und die permanente Löslichkeit wie 1 : 3.23 ist.

Diese Untersuchung veranlasst die Verfasser Lactin zu vergleichenden Versuchen über die dynamische Aequivalenz von Säuren zu benützen. Beim diesbezüglichen Vergleichen von Salz- mit Schwefelsäure ergab sich 2 H Cl als chemisches Sättigungsäquivalent für H_2SO_4, allein nicht dasselbe Verhältniss gilt in dynamischem Sinne. In dieser letzteren Bedeutung entspricht einem Aequivalente Schwefel-

säure höchst wahrscheinlich nur ein Aequivalent Salzsäure. Ottwald hat mittelst einer auf die Aenderung des specifischen Volumens von Lösungen gestützten Methode nachgewiesen, dass das Verhältniss von 2HCl zu H_2SO_4 1.93 ist, welche Zahl von den Verfassern bestätigt werden kann, freilich nicht mit besonderer Genauigkeit.

Am 12. December v. J. trug Hr. Lockyer in der Königl. Gesellschaft über die Nichteinfachheit der chemischen Elemente vor. Der seither erschienene Auszug ist so ausgedehnt und weitläufig und ist so voll neuer und ausserordentlicher Speculationen, dass ich mich, um nicht den Raum hier zu ungebührlich in Anspruch zu nehmen, blos auf das Anführen der leitenden Ideen beschränken werde.

Das Studium der Spectra der Sterne ergab, dass diese Körper in vier Klassen vertheilbar sind. In der ersten, in der die Körper am hellsten und heissesten sind, wie im Sirius, sind die Spectren von wunderbarer Einfachheit, in der That scheint ihre Atmosphäre hauptsächlich nur Wasserstoff und Calcium zu enthalten. In der zweiten, zu der unsere Sonne gehört, ist der spectroskopische Beleg für Wasserstoff viel schwächer, andererseits aber haben sich die Linien im Spectrum ungemein vermehrt. Der Zuwachs der Linien rührt von der Gegenwart von Körpern von mittelgrossem Atomgewicht her. Spectra von Sternen dritter Klasse sind noch complicirter und die additionellen Linien gehören Körpern mit hohem Atomgewichte an. Sterne der vierten Klasse haben nicht mehr Linien sondern Bänder, und Licht und Farbe dieser Sterne deuten an, dass dieselben der Erlöschen nahe sind. Der Schluss, den der Verfasser hieraus zieht, ist: Die Erniedrigung der Temperatur in einer Stoffmasse, die eventuell ein Stern werden soll, ist begleitet von einer allmälig zunehmenden Complicität chemischer Gebilde.

Dass diese oder jene Linien in den Sternen die Gegenwart von Wasserstoff oder Calcium u. s. w. andeuten, beruht auf der Coïncidenz dieser Linien mit jenen, die wir mit Wasserstoff, Calcium, u. s. w. in unseren Laboratorien erhalten. Da aber eine Zunahme in der uns zu Gebote stehenden Temperatur, welcher ein Körper ausgesetzt wird, stets zu Dissociation führt, so darf geschlossen werden, dass dies a fortiori in den ungeheuren Hitzegraden, die in den Sternen herrschen, stattfinden muss. Und das Gesetz der Continuität deutet nach derselben Richtung.

Sodann beschreibt der Verfasser, wie sorgfältig er zu Werke gegangen ist, um dieses oder jenes Element rein zu bekommen, um das Spectrum mit Sicherheit zu erhalten, und wie er nichtsdestoweniger stets gewisse fremde Linien erhielt, was er nicht anders zu erklären weiss, als durch die Annahme, dass der Körper, von dem die secundären Linien stammen, ein constituirender Bestandtheil des in Untersuchung gewesenen Elementes ist.

80. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

James Maetear in Glasgow. Nutzbarmachung von Nebenprodukten der Sodafabrikation. (Engl. P. No. 815, v. 28. Februar 1878.) Die Erfindung bezieht sich auf das früher mitgetheilte Verfahren. (S. diese Ber. IV, 397; Engl. P. No. 2374, v. 8. September 1871.) Frische oder nur zum Theil oxydirte Sodarückstände werden zur Darstellung von sogenanntem Calciumbisulfit benutzt. Dieselben werden mit Wasser zu einer Milch angemacht, welche durch einen Absorptionsthurm einem Strom von schwefliger Säure entgegenfliesst. Nach dem Absetzen des Ungelösten wird die Lösung abgezogen und wie früher behandelt.

John Hollway in London. Darstellung von Schwefel aus Pyriten. (Engl. P. No. 500, v. 6. Februar 1878.) Die Pyrite werden in einer Retorte oder einem Ofen zur dunklen Rothglut erhitzt. Dann wird überhitzter Dampf eingeleitet. Die Temperatur wird bis auf 800° erhöht. Es destillirt dann etwa die Hälfte des Schwefels als solcher über, die andere Hälfte wird als Schwefelwasserstoff entwickelt. Bei Anwendung von Kupfer-Pyriten besteht der Rückstand aus Schwefelkupfer und Eisenoxyd. Ersteres wird durch Luft und Feuchtigkeit in Kupfersulfat umgewandelt. Die besondere Erhitzung der Retorte kann umgangen werden, wenn genügend überhitzter Dampf angewendet wird. Die Dämpfe haben mehrere Kammern zu passiren, damit vor Abscheidung des Schwefels sich metallische und andere Stoffe niederschlagen. Durch Behandlung des rohen Schwefels mit Alkali oder Schwefelalkali wird vorhandenes Schwefelarsen entfernt.

Adolf Clemm in Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Kalium- und Natriumphosphat aus Kalium- bezw. Natriumsulfat und Phosphorsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von Schwefel. (D. P. No. 3588, v. 9. Juli 1878.) Die Sulfate des Kaliums oder Natriums werden mit Kohle zu Schwefelmetallen reducirt. Die geschmolzene Masse wird zerkleinert, mit Wasser befeuchtet und in eiserne Kästen gebracht, welche mit durchlöcherten Doppelböden versehen sind. In diese Kästen wird am Boden ein Luftstrom eingeblasen, welcher, den zweiten durchlöcherten Boden durchstreichend, die darauf lagernde Schmelze theilweise oxydirt, unter Bildung von mehrfach Schwefelmetall und unterschwefelsaurem Salz. Nachdem die Oxydation mehrere Stunden angedauert hat, wird die Masse systematisch mit Wasser ausgelaugt, und, wenn die Menge des in der Lösung enthaltenen unterschwefelsauren Salzes noch nicht hinreichend befunden wird, die Lösung der Einwirkung von schwefliger Säure ausgesetzt, bis eine Probe derselben in Säure gegossen, kaum mehr erheblichen Ge-

ruch nach Schwefelwasserstoff zeigt. Alsdann giesst man die Lösung in Phosphorsäurelösung, bis sich nahezu das sogenannte neutrale phosphorsaure Alkali gebildet hat, wobei sich reichlich Schwefel abscheidet, der in bekannter Weise geschmolzen und gereinigt wird. Das beim Reductionsprocess unzersetzt gebliebene oder bei dem Oxydationsprocess neugebildete schwefelsaure Salz wird aus der Lösung dadurch entfernt, dass man Schwefelbarium zugiesst, welches unter Bildung von Schwefelmetall die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt ausfällt. Die Lösung des phosphorsauren Alkalis kann als solche verwendet oder zur Trockne oder Krystallisation gebracht werden.

Peter Stuart Brown in Carrickfergus, Irland. Darstellung von Ammoniumsulfat. (Engl. P. No. 804, v. 27. Februar 1878.) Die Gaswasser werden nicht vollständig mit Schwefelsäure neutralisirt, sondern werden immer etwas alkalisch gehalten, beim Eindampfen durch Zusatz von etwas Soda. Dadurch ist die Anwendung eiserner Gefässe thunlich. Die Flüssigkeit gelangt beim Eindampfen aus einem Gefäss durch Unterfliessröhren in das andere, bis Ammoniumsulfat auskrystallisirt. Im letzten wird aus den Mutterlaugen auch Cyan- und Rhodanammonium gewonnen.

John Barrow in Clayton bei Manchester. Fabrikation von Ammoniaksalzen und Nutzbarmachung von Nebenprodukten. (Engl. P. No. 891, v. 5. März 1878.) Der Erfinder mischt rohes Ammoniakwasser mit zur Gasreinigung gebrauchtem Kalk, oder Sodarückständen, oder Schwefelcalcium von anderen Quellen in analytisch festgestellten Verhältnissen. Durch Destillation wird dann Schwefelammonium von den entstandenen Kalksalzen getrennt. Das Destillat wird in Schwefel- oder Salzsäure aufgefangen und der frei werdende Schwefelwasserstoff in schweflige Säure oder in Schwefel umgewandelt. Die nichtflüchtigen Körper, zumeist Calciumcarbonat, werden abgelassen, letzteres wird abgeschieden für die Sodafabrikation oder in Aetzkalk für die Gasreinigung verwandelt. Schwefelcalcium, das durch Behandlung von zur Gasreinigung gebrauchtem Eisenoxyd mit Kalkmilch erhalten worden ist, wird in Lösung angewendet; das zurückbleibende Eisenoxyd kann wieder gebraucht werden. Die Mischung von dem gebrauchten Eisenoxyd und Kalkmilch kann auch erst in den Destillationsgefässen geschehen. Aus dem rohen Gaswasser kann vor der Behandlung mit Schwefelcalcium erst Ammoniumcarbonat und -sulfhydrat abdestillirt werden. Das Calciumcarbonat wird in luftdichten Retorten mit Hülfe von injicirtem Dampf zersetzt; die Kohlensäure wird durch Ammoniakwasser oder gebrauchten Gaskalk absorbirt.

Die aus dem Gaswasser abdestillirten Ammoniumverbindungen enthalten auch Schwefelkohlenstoff, welchen der Erfinder aus den Gasen durch Passiren derselben durch einen Oelscrubber abscheidet.

Aus dem Oel lässt sich der Schwefelkohlenstoff durch Destillation gewinnen. (Engl. P. No. 3675, v. 22. Oct. 1875.)

John Alfred Stephan in Worcester. Darstellung von Leuchtgas. (D. P. No. 3856, v. 19. März 78.) Ein und dasselbe Feuer heizt einen sattelförmigen Dampfkessel und eine in dem von dem Sattel begrenzten Raum befindliche Retorte. Der Dampf strömmt durch ein gebogenes Rohr in letztere, wo er zunächst eine Reihe durchlöcherter Metallscheiben trifft. Nachdem der Wasserdampf hier zersetzt ist, gelangen die Gase in eine Schicht von petroleumdurchtränktem Kalkstein oder ähnlichen Körpern, welche jene carburiren. Neu ist nur die compendiöse Anordnung des Apparats und die eigenthümlich geformten Metallscheiben.

Myron Hopkins Strong in Brooklyn. Apparat zur Herstellung von Wassergas und Carburirung desselben. (D. P. No. 3174, v. 18. December 1877 ab.) Eine verticale Retorte, die an ihrem unteren Ende mit einer Feuerungsanlage versehen ist, wird stark erhitzt, während die Verbrennungsprodukte durch einen zweckentsprechenden Canal Abzug finden. Wenn die Kammer genügend erhitzt ist, wird das Abzugsrohr fest zugemacht und in das obere Ende der Retorte Kohlenstoff, entweder in der Gestalt fein gemahlener Kohle oder flüssigen Kohlenwasserstoffs, eingeführt. Indem das Material durch die geheizte Retorte niederfällt, wird es verflüchtigt und mengt sich mit dem Dampf, der im hocherhitzten Zustand in die Retorte eingelassen wird. Das Gas geht nach unten durch eine Schicht weissglühenden, kohlenstoffhaltigen Materials, dessen Hitze zur Vereinigung und Fixirung der Gase dient. Die Gase gehen von einer Oeffnung aus nach dem Gasometer, oder man lässt sie wieder in einer anderen geheizten Kammer aufsteigen, in der Oel oder ähnliches Gas durch ein in die Kammer nachgeschüttetes, kohlenstoffhaltiges Material erzeugt wird, um so das Gas voller und für Beleuchtungszwecke geeigneter zu machen.

Der ganze Apparat wird mit einem Gehäuse umschlossen und der Zwischenraum mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüttert.

Paul Pavlowitsch Timofeeff in St. Petersburg. Verfahren und Apparate zur Gewinnung von Leuchtgas. (Engl. P. No. 2350, v. 13. Juni 1878; D. P. No. 3987, v. 7. Juni 1878.) Die Apparate sollen Kerzen oder Lampen ersetzen. Aus Zink und Schwefelsäure entwickeltes Wasserstoffgas wird beim Passiren einer auf der Säure liegenden Schicht Petroleumäther, dessen Verdampfung durch die Reactionswärme befördert wird, carburirt. Die Apparate lassen sich sehr zahlreich variiren. Der Erfinder bringt in seiner Patentschrift Zeichnungen von 24 verschiedenen Apparaten, von denen einige den bekannten Kipp'schen Gasentwickelungsapparaten ähnlich sind.

Henry Baggeley in London. Behandlung von Cloaken- und Abfallswässern und Herstellung von Dünger daraus. (Engl. P. No. 511, v. 7. Februar 1878.) Von der Mündung des Abzugscanals bringt ein Schöpfrad die Masse, nachdem auf dem Wege aufwärts der grösste Theil der Flüssigkeit abfiltrirt ist, in eine geneigte Röhre, welche in einen Trockenraum führt. In diesem wird die Masse durch mechanisch bewegte Schalen langsam von einem Ende zum anderen geführt. Der Raum wird durch Abgangswärme von darunter gelegenen Canälen aus erwärmt. Die trockene Masse wird continuirlich durch eine Oeffnung am Ende entleert und kommt als Dünger auf den Markt. Die beim Trocknen sich entwickelnden Dämpfe gelangen in einen aus porösem Material gebildeten Condensirraum und liefern dort Ammoniakflüssigkeit. Der flüssige Theil des Cloakenwassers filtrirt durch eine Mauer aus porösem Ziegelwerk. Die filtrirte Flüssigkeit kann dann ohne Schaden in den Strom geleitet werden.

Robert Punchon in Brighton. Behandlung von Cloaken- und Abfallwässern. (Engl. P. No. 581, v. 12. Februar 1878.) Die Masse fliesst in Cylinder von 18 Fuss Länge und 6 Fuss Durchmesser, welche aus durchlöchertem Eisenblech oder Kupferdrahtgewebe bestehen, und deren Innenwand mit einem Gewebe ausgekleidet ist. Die Cylinder rotiren schnell auf ihrer Längsaxe. Wenn das Wasser ausgeschleudert ist, wird die Masse mittelst einer mit Kautschuk versehenen Scheibe aus dem Cylinder gepresst.

Will. Virgo Wilson in London. Darstellung von Cyanverbindungen aus Rückständen der Gasbereitung. (Engl. P. No. 314, v. 24. Jan. 1878.) Die Ferrocyanverbindungen aus den Rückständen der Leuchtgasreinigung werden, wie gewöhnlich, mit Kalk ausgezogen und mit Eisensalz gefällt. Die Erfindung besteht darin, dass der getrocknete Niederschlag mit Petroleum oder Benzol behandelt wird, um theerige Unreinigkeiten zu entfernen.

August Leonhardt in Mainkur bei Frankfurt a. M. Verfahren zur Wiedergewinnung des Arsens aus Rückständen der Fuchsinfabrikation. (D. P. No. 3216, v. 25. December 1877. Engl. P. No. 519, v. 8. Februar 1878.) Die festen arsenhaltigen Rückstände werden auf einem Herde verbrannt. Mit der Wärme von dieser Verbrennung wird ein unmittelbar daranstossender Flammenofen geheizt, und die aus diesem Flammenofen abziehenden, heissen Gase werden zur Eindampfung der bei der Fabrikation abfallenden, arsenhaltigen Laugen benutzt.

Der trockene Rückstand derselben wird in dem Flammenofen der Röstung und Sublimation unterworfen. Der daraus sublimirte Arsenik wird nebst dem bei der Verbrennung der festen Rückstände entweichenden hinter den Abdampfwannen in Giftfängen üblicher Construction gesammelt.

Die durch das verdampfende Wasser abgekühlten und auch mit Wasserdampf gesättigten Feuergase lassen die arsenige Säure ausserordentlich rasch fallen, so dass trotz verhältnissmässig kleiner Giftfänge doch kein Arsen in den Schornstein gelangt.

Im Flammenofen bleibt eine Schlacke, die, wenn bei der Fuchsinfabrikation wenig Kalk angewendet worden ist, fast nur aus Kochsalz, kohlensaurem und arsensaurem Natron besteht, und deren lösliche Salze wieder in die Fabrikation eingehen können.

Adolphe George in Marseille verbessert die Seifenfabrikation dadurch, dass er den Verseifungskessel in ein Dampfbad setzt und ausserdem Dampfröhren ins Innere des Kessels legt. (Engl. P. No. 833, v. 1. März 1878.)

John Bruet Mackey und John Sellers in London setzen der Seife, wenn dieselbe sich setzt und anfängt sich abzukühlen, gepulvertes Kaliumchlorat zu, von dem sie annehmen, dass es beim Lösen in Wasser, also beim Gebrauch der Seife, Sauerstoff abgebe, der die Reinigung befördere. Die besten Resultate wollen sie durch einen Zusatz von 7 Th. Kaliumchlorat auf 112 Th. Seife erhalten haben. (Engl. P. No. 934, v. 7. März 1878.)

Mit andern Zusätzen glauben Ch. Banks Cooper und Christ. Webb Smith in Birmingham die Seife zu verbessern, besonders dieselbe desinficirend zu machen, indem sie geschmolzener, harter Seife eine alkoholische oder Terpentinöl-Lösung von Campher und ferner gepulvertes Ammoniumcarbonat (1—5 pCt.), sowie 10 pCt. Borax in gesättigter Lösung einverleiben. Weicher Seife geben sie einen (längst bekannten) Zusatz von Theer in Holzgeist gelöst. (Engl. P. No. 945, v. 8. März 1878.)

E. Delarue & Co. in Paris (Engl. P. No. 647, v. 15. Febr. 1878) benutzen zur Verzuckerung von Stärkemehlkörpern nicht Mineralsäuren (Schwefelsäure), wobei die Zuckerlösung immer Sulfate zurückbehält und die zur Reinigung benutzte Thierkohle in kurzer Zeit grosse Mengen Gyps aufnimmt, sondern sie wenden Pflanzensäuren an. Die Reaction geht in geschlossenen Gefässen vor sich und die Temperatur muss höher als bei Anwendung von Mineralsäuren sein. Die Vortheile des Verfahrens bestehen vorzüglich in der Farblosigkeit des Syrups und der Abwesenheit jedes schlechten Geschmacks, der durch Nebenreactionen der starken Mineralsäuren verursacht wird. Weinsäure und Oxalsäure geben die besten Resultate. Von letzterer sind nur etwa $\frac{3}{1000}$ vom Gewicht des Stärkemehls erforderlich. Bei einer Temperatur von 140° ist die Umwandlung von Kartoffelstärke in 45 Minuten nach Anwendung des Drucks vollendet. Ungefähr 20 Minuten sind erforderlich die Stärke mit Wasser zu vermischen und in den Apparat zu bringen, welcher 100 kg trocknes Stärkemehl zu halten vermag, weitere 15 Minuten zur Hervorbringung des Drucks

und 45 Minuten für die Verzuckerung, so dass das ganze Verfahren 80 Minuten beansprucht.

E. Schering in Berlin. Herstellung einer Celloidin genannten Masse zur Bereitung von Collodium, welche weder explosiv noch selbstentzündlich ist. (D. P. No. 2660. v. 7. April 1878.) In Aether-Alkohol gelöste Collodiumwolle (Celloidin) wird in einem besondern Filtrirapparate klar filtrirt und soweit eingedampft, dass die dickflüssige Masse warm in Formen gegossen werden kann. Die leimartige Masse wird dann in Tafeln von bestimmtem Gehalt an Celloidin zerschnitten. Sie enthält nur eine Spur Alkohol, hat ihre Explosionsfähigkeit vollkommen verloren und ist in Aether-Alkohol leicht und klar löslich.

Nach einem Engl. P. (No. 4771, v. 27. December 1877) bereitet Hr. Schering reine Nitrocellulose zur Herstellung von Collodium, indem er das Pyroxylin von einer äusserst hartnäckig anhaftenden sauern Verbindung, die durch Abwaschen mit Wasser nicht zu entfernen ist, durch Behandlung mit wässeriger schwefliger Säure befreit.

Clark Johnston in Rochester, N. Y. Schmiermittel. (Engl. P. No. 875, v. 20. Febr. 1878.) Es sind Recepte zu verschiedenen Mischungen angegeben, die alle Graphit enthalten und so beschaffen sein sollen, dass sie den Graphit besser in Suspension halten, als dies bisher der Fall gewesen ist. Ein flüssiges (a) und ein festes (b) Mittel bestehen z. B. aus: Petroleum (1 gallon), Graphit (a, 3—5; b, 8 Unzen) Petroleumrückstand, sog. Paraffinwachs (a, 1; b, 2 Unzen), Myrtenwachs (½ Unze), Japanwachs (a, 1; b, 6 Unzen), Gambiawachs (½ Unze), Natriumbicarbonat (1 Unze).

Coll Taylor in Algier will als feuerlöschende Flüssigkeit eine Abkochung einer in Algier wachsende Pflanze, der Séné, benutzen. (Engl. P. No. 959, v. 9. März 1878.)

Fr. Reichenkorn in Charlottenburg. Verfahren und Apparat zum Conserviren von Hefe. (D. P. No. 3873, v. 22. Januar 1878.) Um die Uebelstände zu vermeiden, die beim Trocknen von Hefe aus zu hoher Temperatur oder zu langer Zeitdauer hervorgehen, bringt Erfinder die Hefe durch einen eigens construirten Apparat in feine Zertheilung, in dünne Fäden, die sich bei einer Temperatur, bei der das Eiweiss noch nicht gerinnt, rasch trocknen lassen.

Preisaufgaben.

I. Des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses.

(Bis Ende December 1879 verlängert.)

Erste Preisaufgabe,

betreffend die Herstellung eines rothen, undurchsichtigen Emails.

(Cf. diese Berichte XI, 356.)

Zweite Preisaufgabe,

betreffend die Herstellung eines Ersatzmittels für Kautschuk.

(Cf. diese Berichte XI, 356.)

Dritte Preisaufgabe,

betreffend die Herstellung eines Ersatzmittels für Guttapercha.

(Cf. diese Berichte XI, 356.)

Vierte Preisaufgabe,

betreffend eine Methode zur Umwandlung von Rhodan- in Cyanverbindungen.

(Cf. diese Berichte XI, 356.)

II. Preisaufgabe der Ministerien für geistliche p. p. Angelegenheiten und für Handel p. p.,

betreffend eine Masse für Abgüsse von Kunstwerken.

(Cf. diese Berichte XI, 357.)

Berichtigung.

Heft 2, Seite 156, Zeile 28 v. o. lies: „Barbaglia“ statt „Bantlin“.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Februar 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. Februar 1879.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

F. Rautenberg aus Hannover,
R. Glasner aus Proppau,
R. Bock aus Berlin,
C. Lischne aus Siederstadt,
Aug. Scheidel aus Berlin,
H. Müller aus Schlebusch,
Th. Stüsser aus Cöln,
C. Baetcke aus Berlin,
H. Cratz aus Biebrich,
W. Woge aus Hannover,
C. Yaumann aus Rochester,
H. Dannenbaum aus Kroningen,
A. Lade aus Wiesbaden,
C. Fuss aus Burghausen,
L. Spruck aus Giessen,
} Chem. Univ.-Laborat. in Freiburg i. Br.;

Dr. Ad. Lindenborn, Specialdirector im Verein chem. Fabriken in Mannheim;

Dr. W. F. Koppeschaar, Direct. der höh. Bürgerschule im Haag;

Hans Carl Andreae,
Arthur Rud. Hantzsch,
} Laborat. d. Polytechnicums in Dresden;

Richard Koch, Heidelberg, untere Strasse 11;

Siegmund Byk,
Otto Lüttkemeyer,
Ludwig Saarbach,
Albert Weltner,
Paul Winkelmann,
} Chem. Univ.-Laborat. in Leipzig;

Peter J. Antweiler, Poppelsdorf b. Bonn, Reuterstr. 3;

E. Demarçay, 150 Boulevard Haussmann, } Paris;
A. Etard, 49 Boulevard Voltaire, }

Fredrik Bundy, Chemiker bei der Zuckerfabrik Arlöf b. Malmö;

Dr. Carl Lindbom, Lector in Malmö;

Dr. H. Schröder, Director in Carlsruhe, Belfortstr.;

Dr. M. E. Waldstein in New-York, Broadway 545.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. L. Aronstein, Lehrer d. Chemie a. d. kgl. Militair Acad. zu Breda (durch J. D. R. Scheffer und B. van der Meulen);

Heinrich Gutknecht, Assist. am chem. Laborat. d. Polytechnic. in Zürich (durch Victor Meyer und W. Weith);

G. Leonhardt, Präparator in München, Chem. Laborat., Arcisstr. 1 (durch Fr. Klein und P. Friedländer);

A. Schillinger in München, Arcisstr. 1 (durch W. Königs und O. Fischer);

Pietro Magnaghi, Thomas Maxwell, Frdr. Wagner, Dr. Frdr. Müller, } Chem. Laborat. d. kgl. Acad. d. Wissenschaften in München (durch C. Wurster und E. Fischer);

Dr. P. Seidler, Berlin S.W., Kunheims chem. Fabrik (durch O. Hörmann und J. Hörmann);

Ch. Jezler, Fabrikbesitzer in Schaffhausen } (durch Th. Greiff
Ulrich Hanhart, Univ.-Laborat. in Zürich } und W. Weith);

Adam Karvovsky in Kiew, Univ.-Laborat. (durch A. Basarow und J. Barsilowsky);

Peter Pastrovich in Graz, techn. Hochschule (durch H. Schwarz und E. Schering);

Dr. Fr. Schaffer, Assist. a. medic.-chem. Laborat. in Bern, Inselstr. (durch M. Nencki und E. Baumann).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Hofmann, Karl B. Lehrbuch der Zoochemie. Wien 1876—1879. (G.)

Hartmann, John M. Improved pipe and tuyere. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Torrey, D. The Wheeler process for welding iron and steel without the use of fluxes. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Eggleston, T. Thin plates of metall. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Birkinbine, John. The production of charcoal for iron works. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Firmstone, H. Note on a deposit of cadmia in a coke furnace. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Dudley, Chas. B. Does the wearing power of steel rails increase with the hardness of the steel?

— — The chemical composition and physical properties of steel rails. (Sep. Abdr.) (Vom Verf.)

von Voit, Carl. Ueber die Entwicklung der Erkenntniss. München 1879. (Vom Verf.)

Menschutkin, N. Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés. Sep. Abdr. St. Pétersbourg 1877. (Vom Verf.)

Böttger, R. Polytechnisches Notizblatt. Jahrgang 1878, No. 15 bis Schluss, und Jahrgang 1879, No. 1—4. (Von Hrn. Prof. Böttger.)

Der Schriftführer: A. Pinner.   Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Mittheilungen.

81. J. W. Brühl: Darstellung des Divaleryls.

(Eingegangen am 17. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Erste, welcher es versuchte, das Radical einer Säure oder vielmehr das verdoppelte darzustellen, war Chiozza[1]). Derselbe liess auf die Kaliumverbindung des Cuminaldehyds Cuminylchlorid einwirken und erhielt so neben Chlorkalium ein zähes Oel, schwerer als Wasser, welches in der Wärme nach Geranium roch und über 300° unter Zersetzung siedete. Die Analysen dieses Körpers stimmen ziemlich gut für die Formel $(C_{10}H_{11}O)_2$. Die Reaction findet demnach statt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_9H_{11}CO.K \\ C_9H_{11}CO.Cl \end{matrix} = KCl + \begin{matrix} C_9H_{11}.CO \\ \vdots \\ C_9H_{11}.CO. \end{matrix}$$

Gerhardt[2]) giebt an, bei Einwirkung von Zink auf Chloracetyl nur theerige Producte erhalten zu haben.

Freund[3]) versuchte auf ähnliche Weise das Diacetyl darzustellen, indem er Natrium oder das Amalgam auf Chloracetyl einwirken liess, jedoch gleichfalls mit negativem Erfolg, da entweder gar keine Reaction eintrat, oder dieselbe so stürmisch verlief, dass nur harzartige Substanzen resultirten. Dagegen gelang es ihm (a. a. O.) aus dem Chlorür der normalen Buttersäure mit Natriumamalgam ein zwischen 245—260° unter Zersetzung siedendes Oel, von obstartigem Geruch, zu gewinnen, dessen Elementaranalysen die Zusammensetzung $(C_4H_7O)_2$ hinreichend genau bestätigen.

Das Dibenzoyl will Alexeyeff[4]) durch Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd gewonnen haben. Es beruht diese ganz unverständliche Angabe indessen wahrscheinlich auf Irrthum.

---

[1]) Compt. rend. 35, 225.

[2]) Ann. Chem. u. Pharm. 87, 57.

[3]) Ebendas. 118, 38.

[4]) Loc. cit. 129, 347.

Briegel[1]) hat aus ätherischer Chlorbenzoyllösung mit Natriumamalgam einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 146° dargestellt, welchen er, den Analysen nach, für das Dibenzoyl:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO \\ \vdots \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}$$

hält.

Jena[2]) hat die obigen Versuche Briegel's wiederholt, aber ausser Harzen nur Benzoësäure erhalten.

Olewinsky[3]) stellte durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf das Reactionsprodukt des Natriums und Benzaldehyds einen krystallinischen, „bei 90—100°" schmelzenden Körper dar, der nach ihm Dibenzoyl sein soll. Der Schmelzpunkt dieser Substanz stimmt indessen nicht mit dem von Briegel für sein Präparat angegebenen überein.

Wanklyn's[4]) Mittheilung, dass durch Erhitzen von Natrium mit valeriansaurem Aethyl Divaleryl entstehe, ist durch die Untersuchungen von Geuther und Greiner[5]) widerlegt worden, welche nachwiesen, dass sich hierbei neben Valero-Valeriansäureäther, dem Acet-Essigäther entsprechend, noch Divalerylen-Divaleriansäure,

$$C_5H_7(C_5H_9)_2(C_5H_9O)O_2,$$

und eine Anzahl anderer, wenig studirter Körper bilde, unter welchen keine mit der Formel des Divaleryls übereinstimmende Substanz vorhanden ist.

Lippmann[6]) endlich wiederholte die Versuche Olewinsky's und die Chiozza's, erhielt aber weder des Ersteren Dibenzoyl, noch das Dicuminyl. Er bezweifelt auch die Identität von Freund's Dibutyrol und erklärt daher „die Existenz sauerstoffhaltiger Radicale als isolirter Verbindungen für höchst unwahrscheinlich".

Ich glaube indessen, dass Hr. Lippmann hierin zu weit geht. Abgesehen davon, dass seine Behauptung jeglicher theoretischen Grundlage entbehrt (denn aus welchem Grunde sollten solche, als Doppelketone aufzufassenden Körper nicht existenzfähig sein?), wird man bei der Lectüre der Abhandlungen von Chiozza, Freund und Briegel den Eindruck nicht empfangen, als hätten die genannten Chemiker andere Substanzen in Händen gehabt, als die von ihnen für die verdoppelten Radicale der betreffenden Säuren gehaltenen.

Uebereinstimmend geht aus den cit. Arbeiten nur hervor, dass diese Klasse von Körpern wenig beständig ist und sich nicht ohne

---

1) A. a. O. 135, 171.
2) A. a. O. 155, 104.
3) Zeitschr. f. Chem. 1861, 625.
4) Chem. Soc. J. 2, 371.
5) Jahresber. 1865, 319 und 1866, 320.
6) Journ. f. pr. Ch. 91, 43.

Zersetzung destilliren lässt. Zieht man diesen Umstand in Betracht, so kann es nicht Wunder nehmen, dass die Resultate der Analysen nur den Formeln der betreffenden Substanzen angenäherte, übrigens zum Theil recht befriedigend stimmende Werthe ergaben.

Es ist bekannt, wie leicht sich manche Aldehyde und Ketone verändern, zumal in polymere Produkte übergehen oder sich unter Wasseraustritt condensiren. Die äussere Veranlassung solcher Vorgänge ist häufig so geringfügig, dass sie sich ganz der Controle entzieht. Ich hatte mehrfach Gelegenheit, derartige Erfahrungen bei Darstellung von Acroleïn zu machen. Es gelingt zuweilen, das Acroleïn Wochen und sogar Monate lang ziemlich unverändert aufzubewahren, während andere, anscheinend unter genau gleichen Bedingungen dargestellte Präparate sich innerhalb einer Stunde polymerisiren. Ebenso erleidet der normale Butylaldehyd in ganz kurzer Zeit tiefgreifende Zersetzung, wenn man ihn mit Kaliumcarbonat zu trocknen versucht[1]).

Dass Körper, in welchen zwei mit Kohlenstoff doppelt verbundene Sauerstoffatome sich benachbart sind, die Eigenschaft sich zu condensiren und zu polymerisiren in besonders auffallendem Maasse zeigen werden, kann somit wenig befremden. Es erklärt dieser Umstand die negativen Resultate Lippmann's und Jena's. Sie könnten nur dann entscheidend sein, wenn die Genannten unter genau denselben Bedingungen gearbeitet hätten wie die Darsteller, und dafür fehlt jede Garantie.

Es ist mir gelungen, das Divaleryl zu erhalten und zwar auf ähnliche Weise wie Freund das Dibutyryl. Hierbei hatte ich Gelegenheit, mich davon zu überzeugen, wie delicat diese Körper behandelt sein wollen.

Das zur Darstellung verwandte Chlorid der Valeriansäure,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH - CH_2 - CO . Cl,$$

wurde durch Einleiten von Wasserstoff in die siedende Flüssigkeit von absorbirter Salzsäure befreit und dann fractionirt. Zwischen 112—117° ging fast die ganze Menge über, und dieser Antheil wurde zur Reaction verwandt.

Wird ein Stückchen Natrium in Valerylchlorid geworfen, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, erwärmt man aber nur wenig, so kommt eine sehr heftige Einwirkung zu Stande, das Chlorid geräth unter Zischen zum Sieden, und das Natrium wird in das Chlorid verwandelt. Setzt man zu dem Produkt Wasser, so

[1]) Vergl. auch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Valeraldehyd: C. Hell und Gäss, diese Berichte VIII, 869, auf Isobutylaldehyd: F. Urech, ebendas. XII, 191. Condensation und Polymerisation der Aldehyde: Lieben und Rossi, Kekulé, Borodin, Riban u. A.

schwimmt über der Salzlösung ein gelblich gefärbtes, angenehm obstartig riechendes Oel auf.

Um die Einwirkung zu mässigen, wurde das Valerylchlorid mit etwa dem fünffachen Volumen absol. Aether verdünnt und das Natrium in langen, dünnen Scheiben eingetragen und zwar auf ein Molekül des Chlorids etwas mehr als ein Atom Metall.

Die Reaction geht dann schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sie ist nicht heftig, wenn man das Natrium nach und nach, in dem Maasse als es verzehrt wird, einträgt. Das Metall wird rasch in Chlorid verwandelt. Es schwimmt auf oder in der Flüssigkeit, welche in seiner nächsten Umgebung ins Sieden geräth, während das gebildete Chlornatrium in Form feinen Pulvers zu Boden fällt. Wird das Metall zu rasch eingetragen, so erwärmt sich die Mischung so lebhaft, dass es nöthig ist, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen.

Es wurden so 100 g Valerylchlorid mit 20 g Natrium behandelt. Nach beendigter Einwirkung wurde die ätherische Lösung abgegossen, der feste Rückstand mit Aether ausgezogen und die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Das ätherische Extract hinterliess nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers ein gelbliches, dickflüssiges Oel von schwachem, obstartigen Geruch.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt sich das Rohprodukt nicht reinigen. Es geht zwar etwas gelbes Oel über, aber nur ganz langsam unter Zersetzung. Noch weniger gelingt es, die Substanz für sich, ohne tiefer eingreifende Veränderung, bei gewöhnlichem Druck zu destilliren. Das meiste geht zwar zwischen 270—280° über, jedoch nur sehr langsam. Das Destillat reagirt sauer, ist bräunlicher gefärbt, und in der Retorte bleibt ein dicker, brauner Syrup zurück.

Das Valeryl durch Verbindung mit Natriumbisulfit zu gewinnen, gelingt ebenfalls nicht, da eine ätherische Lösung des Rohprodukts mit einer gesättigten Auflösung des Bisulfits keine feste Abscheidung giebt.

Wird der ätherische Auszug mit gasförmigem Ammoniak behandelt, so setzt sich am Boden des Gefässes ein dickes Oel ab, während der Aether nach dem Abdunsten eine halbfeste, krystallinische Masse zurücklässt.

Da keine dieser Methoden sich zur Reinigung empfahl, so wurde ein Theil des Rohprodukts ca. 12 Stunden im Wasserstoffstrom auf 100° erhitzt und dann der Analyse unterworfen.

Es zeigte sich jedoch, dass diese Substanz weit entfernt davon war, reines Divaleryl zu sein.

	Gefunden		Berechnet für $(C_5H_9O)_2$
C	68.69	68.17	70.59
H	10.98	10.99	10.59.

Bei vermindertem Druck gelingt es jedoch, die Substanz fast ohne Zersetzung zu destilliren, und die zwischen 210—220° aufgefangene Fraction, welche weitaus die überwiegende Menge bildet, besteht aus nahezu chemisch reinem Divaleryl.

	Gefunden			Berechnet
C	71.08	71.08	70.88	70.59
H	10.85	—	10.77	10.59.

Das Divaleryl besitzt sonach die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH - CH_2 - CO - CO - CH_2 - CH \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Es stellt ein gelbliches Oel dar, leichter als Wasser, von angenehmem, an Obst und zugleich entfernt an Amylalkohol erinnernden Geruch. Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet es zwischen 270—280° unter theilweiser Zersetzung. Im luftverdünnten Raume ist es, wie erwähnt, ohne Veränderung destillirbar und siedet zwischen 210—220° unter einem Druck von ca. 80—100 mm. Es konnte mit der Wasserpumpe kein ganz constanter Druck erhalten und daher eine genaue Siedepunktsbestimmung nicht ausgeführt werden.

Das Divaleryl ist ein leicht veränderlicher Körper und seine Darstellung daher keine ganz leichte. Als bei Wiederholung der Versuche grössere Quantitäten von Valerylchlorid auf einmal in Reaction geführt und der ätherische Auszug statt mit Soda mit Natronlauge gewaschen wurde, ergab sich, dass das Produkt sich erheblich verschlechtert hatte und beim Destilliren in viel höherem Grade verharzte.

Es bot einiges Interesse, die Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Valeryl zu untersuchen, da erwartet werden konnte, dass hierdurch ein glycolartiger Körper gebildet wird:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH - CH_2 - \underset{x}{C}H(OH) - \underset{x}{C}H(OH) - CH_2 - CH \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} .$$

Eine solche Substanz möchte 2 asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, da die mit x bezeichneten ein jedes mit 4 verschiedenen Atomen resp. Gruppen vereinigt sind. — Nach der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese könnte eine derartige Substanz Circularpolarisation ausüben. Leider wird aber jener Körper nicht erhalten, sondern das Anhydrid desselben, welches asymmetrische Kohlenstoffatome nicht, oder wenigstens nicht in der nach jener Regel erforderlichen Weise enthält.

Ein Theil des durch Fractionirung im verdünnten Raum gewonnenen Divaleryls wurde in Alkohol gelöst und mit vierprocentigem Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit durch Zusatz von Eisessig sauer erhalten wurde. Nach Beendigung der ziemlich starken Einwirkung wurde Wasser hinzugefügt, das aufschwimmende Oel in Aether

gelöst und dieser ätherische Auszug im Polarisationsapparat untersucht. Die Flüssigkeit war optisch inactiv. — Nach Entfernung des Aethers wurde das Zurückbleibende destillirt. Es ging bei ca. 220° über; eine Fractionirung konnte aus Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden. Die Analysen ergaben:

	Gefunden	Berechnet
C	75.18	74.76
H	12.25	12.10.

Für $C_4H_9 - CH(OH) - CH(OH) - C_4H_9 = C_{10}H_{22}O_2$ berechnet sich:

C 68.97 H 12.64;

für $C_4H_9 - \underline{CH - O - CH} - C_4H_9 = C_{10}H_{20}O$:

C 76.92 H 12.82.

Wenn die gefundenen Zahlen auch nur der letzteren Formel ziemlich angenäherte Werthe ergaben, so kann doch an der Natur der Substanz nicht wohl gezweifelt werden, da eine Reinigung wegen der kleinen Menge nicht ausführbar war, und besser stimmende Zahlen für das Rohprodukt daher kaum erwartet werden durften.

Nach der Darstellung des Divaleryls sind jetzt also mit Sicherheit vier Repräsentanten dieser Klasse von Körpern bekannt: das Dibutyryl, Dicuminyl, Dibenzoyl und Divaleryl.

Ein näheres Studium derartiger Doppelketone bietet manches Interesse, und es würde mich freuen, wenn ich durch diese Notiz den Fachgenossen hierzu eine Anregung gegeben haben wollte.

Aachen, chem. Laborat. d. Polytechn., im Februar.

---

82. G. v. Bechi: Ueber Succinylverbindungen der Toluidine.

(Eingegangen am 18. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem[1]) habe ich erwähnt, dass durch Einwirkung von Bernsteinsäure auf Orthotoluidin das Orthotoluylsuccinimid entsteht.

Doch hat Hr. Michael in einer Abhandlung[2]), welche meiner Aufmerksamkeit bis jetzt gänzlich entfallen war, den von mir erhaltenen Körper schon beschrieben, und seine Angaben stimmen mit den meinigen überein.

Ich habe nun einige Derivate desselben dargestellt, sowie auch die entsprechenden Verbindungen der Parareihe und erlaube mir das Resultat meiner Versuche der Gesellschaft im Folgenden mitzutheilen.

$$C_2H_4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle N - C_6H_4 - CH_3,$$

Toluylsuccinimide.

---

1) Diese Berichte XII, 25. 2) Ebendaselbst X, 579.

Orthoverbindung. Als ich eine reinere Bernsteinsäure zur Verfügung hatte, gelang es mir, die umständliche Reinigung mit Aether zu umgeben und durch zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproduktes aus heissem Wasser die reine Substanz zu erhalten. Sollte sie übrigens die angegebene teigige Beschaffenheit besitzen, so kann man sie leicht reinigen durch Auflösen in englischer Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser; sie krystallisirt dann durch Erkalten der Lösung aus.

Auf die eine oder die andere Weise gereinigt, stellt der Körper weisse, glänzende, bei 75° schmelzende Nadeln dar, welche bei 338 bis 340°, bei 733 mm Druck unzersetzt destilliren. Er ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger gut in Aether, krystallisirt aber am besten aus Wasser aus.

Die Paraverbindung wurde von Sell[1]), später von Taylor[2]) beschrieben. Ich stellte sie genau wie die Orthoverbindung aus reinem Paratoluidin dar und reinigte das Produkt durch Krystallisation aus siedendem Wasser. Es bildet schöne, weisse Nadeln, welche bei 151° (Taylor giebt 150° an) schmelzen und bei 344—345° bei 733 mm Druck unzersetzt destilliren; es ist leicht löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser, jedoch weniger leicht als die Orthoverbindung, von welcher es sich durch Krystallisation aus heissem Wasser sehr leicht trennen lässt.

$$C_2H_4\begin{cases} CO - NH_2 \\ CO - NH - C_6H_4 - CH_3 , \end{cases}$$

Toluylsuccinamide.

Orthoverbindung. Sie entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Orthotoluylsuccinimid.

10 g Orthotoluylsuccinimid wurden in zugeschmolzenem Rohre mit alkoholischem Ammoniak während 7 Stunden auf 100° erhitzt, der Alkohol und das Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, und der Rückstand mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt.

Das Orthotoluylsuccinamid bildet weisse, glänzende Blättchen, welche bei 160° schmelzen und durch stärkeres Erhitzen sich in Ammoniak und Orthotoluylsuccinimid spalten gemäss der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases} CONH_2 \\ CONH - C_6H_4CH_3 \end{cases} = NH_3 + C_2H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}NC_6H_4CH_3.$$

Die Paraverbindung wird genau wie die Orthoverbindung dargestellt und unterscheidet sich von dieser nur durch die geringere Löslichkeit und den niedrigeren Schmelzpunkt von 148°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen.

[1]) Liebig's Annalen 126, 163.

[2]) Diese Berichte VIII, 1225.

0.3885 Substanz gaben 50.1 ccm Stickstoff bei 18° und 717 mm gemessen.

Daraus folgt N = 14.03.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$	Gefunden
13.6	14.03

$$C_2H_4\langle\begin{matrix}COOH\\ CO.NH.C_6H_4.CH_3,\end{matrix}$$

Toluylsuccinaminsäuren.

Orthoverbindung. Barytwasser löst beim Kochen das Orthotoluylsuccinimid leicht auf; wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich durch Erkalten der vom entstandenen Bariumsulfat abfiltrirten Lösung hübsche, weisse Nadeln aus, welche zur weiteren Reinigung nur einmal aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt zu werden brauchen und die genannte Säure darstellen.

Die Orthotoluylsuccinaminsäure bildet weisse, glänzende Nadeln, welche bei 97° schmelzen und sich bei weiteren Erhitzen in Wasser und Toluylsuccinimid zersetzen nach der Gleichung:

$$C_2H_4\langle\begin{matrix}COOH\\ CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

$$= H^2O + C_2H_4\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\rangle N.C_6H_4.CH_3.$$

Bariumsalz. Wird leicht rein erhalten, indem man in die Lösung des Orthotoluylsuccinimids in Barytwasser einen Strom Kohlensäure einleitet, um den Ueberschuss an Baryt als Carbonat zu fällen, und die abfiltrirte Lösung der Krystallisation unterwirft.

Die Krystalle sind selten wohl ausgebildet, besitzen vielmehr den Anschein einer körnigen Masse; einige Zeit unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen gelassen, enthielten sie noch 1 Mol. Krystallwasser wie aus den folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0.1965 g Salz geben 0.0063 g H_2O und 0.0815 g $BaSO_4$

II. 0.2290 - - - 0.0075 - H_2O - 0.0915 - $BaSO_4$.

Hieraus folgt:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{22}H_{24}O_6N_2Ba + H_2O$	I.	II.
H_2O	3.18 pCt.	3.21	3.27 pCt.
Ba	24.95 -	25.19	24.57 - .

Paratoluylsuccinaminsäure. Wird wie die Orthoverbindung dargestellt und besitzt analoge Eigenschaften. Schmelzp. 157°.

Das Bariumsalz krystallisirt in weissen, glänzenden Schuppen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Die Analyse bestätigte die Formel.

0.178 g Substanz gaben 0.006 g H_2O und 0.0735 g $BaSO_4$.

Hieraus folgt:

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_6N_2Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O	3.18	3.37
Ba	24.95	25.12.

$$C_2H_4 \langle \begin{matrix} CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix},$$

Ditoluylsuccinimide.

Orthoverbindung. Zur Darstellung dieses Körpers erwärmt man ein Gemisch von reinem Orthotoluidin und Bernsteinsäure, im Verhältniss von 2 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren einige Zeit auf dem Sandbade. Hierauf zieht man die erhaltene Masse mit Wasser aus, wobei das daneben entstandene Monoimid in Lösung geht, und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus heissem Alkohol aus. Die Reaction verläuft theilweise nach der Gleichung:

$$C_2H_4 \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + 2C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

$$= 2H_2O + C_2H_4 \langle \begin{matrix} CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}.$$

Es bildet sich aber gleichzeitig viel Monoimid, so dass die Ausbeute an Ditolylverbindung eine ziemlich unbefriedigende ist. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen: 0.3715 g Substanz gaben 32.2 ccm Stickstoff bei 15° und 713 mm Druck gemessen. Hieraus folgt N = 9.51 pCt.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$	Gefunden
9.46	9.51.

Das Orthoditoluylsuccinimid bildet weisse, feine Nadeln, sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich gut in Alkohol, besonders in der Wärme, welche bei 100° schmelzen und bei weiterem Erhitzen sich in Orthotoluidin und Orthotoluylsuccinimid spalten.

Paraverbindung. Wird aus reinem Paratoluidin auf dieselbe Weise wie die Orthoverbindung aus Orthotoluidin dargestellt. Sie bildet weisse Nadeln, welche bei 256° schmelzen und im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie die Orthoverbindung besitzen.

Genf, Universitätslaboratorium 15. Februar 1879.

83. M. Ballo: Einwirkung wasserentziehender Körper auf die Camphorsäure und die Amide derselben.

(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachfolgenden erlaube ich mir kurz jene Versuche zu skizziren (eine ausführliche Mittheilung derselben habe ich der ungarischen Akademie der Wissenschaften vorgelegt), welche ich im Laufe dieses Winters zum Zwecke der Darstellung des Nitrils der Camphorsäure, dieses mit dem Nicotin isomeren Körpers, angestellt habe.

Das Amid der Camphorsäure sowohl, als auch das Ammoniumsalz derselben, sowie jenes der Camphoraminsäure, mussten unter dem Einflusse wasserentziehender Körper das Nitril nach folgenden Gleichungen liefern:

$$C_{10}H_{14}O_2 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} = 2H_2O + C_{10}H_{14}N_2;$$

$$C_{10}H_{14}O_2 \begin{cases} NH_2 \\ ONH_4 \end{cases} = 3H_2O + C_{10}H_{14}N_2;$$

$$C_{10}H_{14}O_2 \begin{cases} ONH_4 \\ ONH_4 \end{cases} = 4H_2O + C_{10}H_{14}N_2.$$

Nachdem eine Lösung von Camphorsäureanhydrid in 95 procentigem Weingeist mit trockenem Ammoniak gesättigt und dann die Lösung abgedampft worden war, erhielt man einen zähen Syrup, welcher nach wochenlangem Stehen krystallinisch erstarrte. Dieser Körper enthielt nur 6.38 pCt. Stickstoff und verlor diesen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser beinahe ganz. In Folge des Wassergehaltes des Alkohols war also nur etwa die Hälfte des Anhydrids in das Ammoniumsalz der Camphorsäure übergegangen. Das ursprüngliche Produkt, mit Zinkchlorid der Destillation unterworfen, ergab unter Schäumen ein aus Wasser und einem gelben Oele bestehendes Produkt, welch Letzteres bei der fractionirten Destillation sich in zwei Theile spalten liess.

Die Hauptmenge des Oeles destillirte zwischen 122—126° C und erwies sich nach der Formel C_8H_{14} zusammengesetzt:

	Theorie	Versuch		
C	87.27	87.30	verunglückt	87.03
H	12.73	13.20	12.9	12.94
	100.00	100.50	—	99.97.

Die Dampfdichtebestimmung nach der Hofmann'schen Methode ergab die Zahl 3.75 statt 3.81.

Der kleinere Theil des Destillats ging zwischen 260—280° über und ist nach der Formel $C_{20}H_{32}$ zusammengesetzt:

	Theorie	Versuch		
C	88.23	88.67	87.85	88.09
H	11.77	11.91	12.08	12.28
	100.00	100.58	99.93	100.37.

Die Dampfdichte dieses Kohlenwasserstoffes wurde nach der neuen K. und V. Meyer'schen Methode im Durchschnitt aus drei Bestimmungen zu 9.61, statt 9.44 erhalten.

Die Verbrennungen beider Kohlenwasserstoffe geschahen mit aus verschiedenen Darstellungen stammenden Proben.

Das bei den Versuchen entweichende Gas erwies sich als ein Gemenge, bestehend aus gleichen Raumtheilen von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und es besteht demnach kein Zweifel darüber, dass die Zersetzung der Camphorsäure unter dem Einfluss wasserentziehender Körper, der Hauptsache nach, nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_8H_{14}\begin{matrix} \diagup CO.OH \\ \diagdown CO.OH \end{matrix} = H_2O + CO + CO_2 + C_8H_{14}.$$

Ich nenne diesen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} Campholen und halte denselben für identisch mit Gille's Campholen C_9H_{16}, in welchem Gille 86.93 und 87.00 pCt. Kohlenstoff und resp. 13.13 und 12.84 pCt. Wasserstoff fand. Der Kohlenwasserstoff C_8H_{14} von Moitenier, welcher bei 105° siedet, wird mit dem Meinigen wohl nur isomer sein; der Gille'sche hingegen stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem Meinigen überein. Das aus der Campholsäure und Phosphorsäureanhydrid erhaltene „Campholen" C_9H_{16} und der gleich zusammengesetzte Weyl'sche Kohlenwasserstoff dürften hiernach als Methylcampholene aufzufassen sein.

Die Hauptmenge der Camphorsäure zerfällt hiernach unter dem Einfluss wasserentziehender Körper ganz auf dieselbe Art wie die Oxalsäure unter gleichen Umständen. Ein kleiner Theil derselben unterliegt einem complicirteren Zersetzungsprocess, welcher sich stets in der Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{32}$, welchen ich, um sowohl seine Abstammung als auch Zusammensetzung anzudeuten, Camphoterpen nennen möchte, und in der Verkohlung der Säure kundgibt.

Als ich das aus Camphorsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid nach der Vorschrift von Moitenier dargestellte Chlorid der Camphorsäure der Einwirkung von mit Hülfe zweier Chlorcalciumcylinder getrocknetem Ammoniak aussetzte, erhitzte sich die Masse so sehr, dass gekühlt werden musste. Das Produkt wurde durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, wiederholtes Eindampfen und Aufnehmen in Aether von Salmiak befreit. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Eindampfen einen dunkelgelben, angenehm harzartig riechenden Syrup, welcher bei der Destillation mit Zinkchlorid und Phosphor-

säuresyrup neben wenig Campholen viel Camphoterpen und auch etwas unverändertes Camphorsäureanhydrid lieferte. Bei der Destillation für sich erhielt ich daraus neben viel Camphorsäureanhydrid ein farbloses Oel, welches beinahe constant bei 275° siedete. Dieses Oel ist ganz gewiss nicht das Camphorsäureamid; seine Zusammensetzung konnte jedoch nicht ermittelt werden, weil die vollständige Verbrennung dieses Körpers trotz grösster Sorgfalt nicht gelingen wollte. Selbst chromsaures Blei führte nicht zum Ziele. Die Analysen dieses Körpers führe ich deshalb nur an, um nachzuweisen, dass derselbe nicht das erwartete Amid sein kann, welches 60.60 pCt. Kohlenstoff, 9.04 pCt. Wasserstoff und 14.1 pCt. Stickstoff enthält, während das Oel enthielt:

C	66.76	70.9	68.33	64.89	64.62	74.64	70.08	70.72	—	—
H	9.00	9.5	8.88	9.04	9.10	9.44	9.28	9.54	—	—
N	—	—	—	—	—	—	—	—	3.24	5.01.

Der Stickstoff wurde zuerst im freien Zustande dann als Ammoniak bestimmt.

Das Mittel dieser Analysen ist:

C 68.86 H 9.22 N 4.12.

Eine Formulirung dieses Körpers ist unter solchen Umständen nicht leicht möglich.

Indem es sich bei beiden Versuchen herausstellte, dass das Wasser selbst in geringen Mengen die Amidbildung verhindert, so wurde nun die grösste Sorgfalt auf die Entfernung auch der geringsten Mengen desselben verwendet. Zu einer Lösung von Camphorsäureanhydrid in absolutem Alkohol wurde ganz trockenes (ausser mit Chlorcalcium auch noch mittelst Kalihydrat getrocknetes) Ammoniak eingeleitet. Schon während des Einleitens, spätestens nach einiger Zeit, krystallisirte aus der wieder abgekühlten Lösung ein Körper heraus, welcher sich als das Ammoniumsalz der Camphoraminsäure erwies:

$C_{10}H_{14}O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2}{ONH_4}$		Versuch	
C	55.55	55.98	—
H	9.25	9.11	—
N	12.96	—	12.45.

Die Mutterlauge von diesen Krystallen hinterliess beim Eindampfen einen dunkelgelben Syrup, welcher auf keine Art zum Krystallisiren zu bringen war. Der Destillation unterworfen, lieferte er unter starker Ammoniakentwickelung zwischen 297—300° Dämpfe, welche vollständig im Halse der Retorte krystallinisch erstarrten. Dieser Körper krystallisirt leicht aus Alkohol, sublimirt bei 150° ohne vorher zu schmelzen; in zugeschmolzenem Röhrchen schmolz er bei

180° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Es ist das zuerst von Laurent dargestellte Camphorsäureimid:

	$C_{10}H_{14}O_2 . NH$	Versuch		
C	66.29	66.38	76.32	—
H	8.2	8.26	8.33	—
N	7.7	—	—	7.22.

Auch die Bildung dieses Körpers beweist die Anwesenheit des Amids in dem Syrup nicht; denn derselbe konnte ebensowohl aus dem Amid, als auch aus dem Ammoniumsalz der Camphoraminsäure entstanden sein:

$$C_{10}H_{14}O_2 \langle {NH_2 \atop NH_2} = NH_3 + C_{10}H_{14}O_2 . NH,$$

$$C_{10}H_{14}O_2 \langle {NH_2 \atop ONH_4} = NH_3 + H_2O + C_{10}H_{14}O_2 . NH.$$

Das camphoraminsaure Ammonium lieferte beim Destilliren mit Zinkchlorid ebensowohl als auch mit Phosphorsäuresyrup wieder nur Campholen und Camphoterpen. Bei der Anwendung des Zinkchlorides wurde im Rückstande viel Zinkoxyd, in beiden Fällen viel Ammoniak nachgewiesen, zum Beweise, dass beide entwässernde Substanzen aus den Amiden die Camphorsäure regeneriren:

$$C_{10}H_{14}O_2 \langle {NH_2 \atop ONH_4} + ZnCl_2 + H_2O = 2NH_4Cl + C_{10}H_{14}O_2 {O \atop O} \rangle Zn$$

und

$$C_{10}H_{14}O_2 {O \atop O} \rangle Zn = ZnO + CO + CO_2 + C_8H_{14}.$$

Auch hierbei verlaufen Nebenreactionen, bei welchen das Camphoterpen, jedoch in geringerer Menge als das Campholen, entsteht.

Es war hiermit erwiesen, dass selbst bei der Entwässerung die Gegenwart freien Wassers vermieden und für die Entfernung des gebildeten gesorgt werden muss. Es wurde desshalb das camphoraminsaure Ammonium schliesslich mit wasserfreier Phosphorsäure (Phosphorpentachlorid in grossem Ueberschusse hätte sich hierzu besser geeignet) destillirt und nun das Nitril nebst Campholen und Camphoterpen, sowie einem nach Acetonitril stark riechenden und allen Produkten der fractionirten Destillation stark anhaftenden Körper, auch wirklich erhalten.

Das Nitril befand sich im Destillate in krystallinischem Zustand. Es wurde von den Oelen möglichst befreit, aber selbst durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte es nicht ganz rein erhalten werden. Da seine Menge, die mir zur Disposition stand, kaum 0.2 g betrug, konnte die Reinigung durch wiederholte Krystallisation nicht bewerk-

stelligt werden. So wie es zur Analyse verwendet wurde, war es noch etwas gelblich, roch schwach nach Acetonitril, sublimirte zwischen 125—130° ohne vorher zu schmelzen, löste sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und enthielt:

	$C_{10}H_{14}N_2$	Versuch
C	74.07	76.82
H	8.64	9.14.

Mein Nitril war demnach mit noch etwa 3 pCt. Camphoterpen verunreinigt. Der Stickstoffgehalt konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden.

Die Thatsache, dass das Nitril auch mit wasserfreier Phosphorsäure nur in geringer Menge erhalten werden kann, findet in den oben gegebenen Auseinandersetzungen ihre Erklärung. Das gebildete Phosphorsäurehydrat regenerirt Camphorsäure ebenso wie das Zinkchlorid:

$$C_{10}H_{14}O_2\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}\right. + H_3PO_4 + H_2O = (NH_4)_2HPO_4 + C_{10}H_{14}O_2(OH)_2,$$

und dies ist die Ursache, wesshalb ich zur Darstellung des Nitrils aus den Amiden der Camphorsäure das Phosphorpentachlorid für das zweckmässigste, wasserentziehende Mittel halte. Ich selbst konnte es nicht mehr verwenden, da diesmal meine Rohmaterialien aufgebraucht waren.

Schliesslich mag hier noch eines Versuches Erwähnung gethan werden, welchen ich mit dem Pfaundler'schen Camphorchlorid, $C_{10}H_{16}Cl_2$, ausführte. Als ich nämlich diesen genau nach der Vorschrift von Pfaundler (Ann. Chem. Pharm. CXV, 29) dargestellten Körper mit Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration der Oxydation unterwarf — welche unter denselben Erscheinungen verlief, wie jene des Camphors — erhielt ich als Hauptprodukt nichts Anderes als gewöhnliche Camphorsäure, nebst einem öligen, chlorhaltigen Körper in geringer Menge, dessen Analysen am besten zur Formel $C_{24}H_{35}ClO_3$ passen:

	Theorie	Versuch		
C	71.4	72.10	—	—
H	8.61	8.86	—	—
Cl	8.73	—	9.05	8.94.

Beide Körper konnten aus dem ursprünglichen, syrupförmigen Reactionsprodukte nur durch Destillation, Lösen des Destillats in Alkohol, Auskrystallisirenlassen des Anhydrids, Waschen des in der Mutterlauge befindlichen Oeles mit Kalilauge und wiederholte Destillation des Letzteren von einander getrennt werden.

Die Elimination des Chlors aus dem Chloride $C_{10}H_{16}Cl_2$ erfolgt demnach unter Bildung complicirt zusammengesetzter, chlorhaltiger Körper, welche als Zwischenprodukte stets auftreten, wenn die Oxydation des Chlorids nicht bis zum vollständigen Lösen desselben fortgesetzt wurde.

Schliesslich erfülle ich eine angenehme Pflicht, indem ich dem Lehramtscandidaten Hrn. Adalbert Vangel für seine eifrige und fachkundige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit erwiesen, hiermit meinen Dank ausdrücke.

Budapest, 20. Februar 1879.

84. E. Ador und A. Rilliet: Ueber durch Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhaltene Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 24. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Trimethylbenzol.

In einer früheren Abhandlung [1]) haben wir gezeigt, dass man bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid hauptsächlich Metaxylol erhält, gemischt mit ungefähr 5 pCt. Paraxylol, dagegen kein Orthoxylol.

Indem man die zwischen 150 und 170° siedenden Portionen fractionirt, erhält man 2 Theile, von denen der eine hauptsächlich von 158—163.5°, der andere von 163.5—167° siedet.

Die Analyse hat folgende Resultate gegeben:

	1. Portion	2. Portion
C	89.09 pCt.	89.97 pCt.
H	10.12 -	10.06 -

Für die Formel $C_6H_3(CH_3)_3$ berechnet sich

C 90 pCt. H 10 pCt.

Um die Trimethylbenzole zu identificiren und zu bestimmen, welches die Isomeren sind, welche sich in der Reaction bilden, haben wir uns zweier Methoden bedient, der Umwandlung in Trinitroderivate und 2) der Einwirkung der Schwefelsäure nach der Methode von Jacobsen [2]).

Ein Theil der Fraction, welche zwischen 158 und 163.5° siedete, wurde tropfenweise in ein Gemisch von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure gegossen. — Um die Reaction zu beendigen, erwärmt man schwach, wäscht dann mit Wasser und kohlensaurem

[1]) Archives des Sci. phys. et nat. LXIII, 159; diese Berichte XI, 1627.
[2]) Diese Berichte IX, 256.

Natrium. Nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol und Benzol haben wir Trinitropseudocumol in zu Sternen gruppirten Nadeln erhalten mit dem Schmelzpunkt 185°; ebenso das Trinitropseudomesitylen auch in Nadeln (Schmp. 232°), welche weniger löslich in heissem Alkohol als die Erstern waren.

Es bleibt im Alkohol noch ein löslicheres Produkt, welches, von Neuem mit dem Gemisch der Säuren behandelt, dieselben Produkte, neben etwas Trinitroxylol und sehr wenig von einem tiefer (zwischen 90—130°) schmelzenden Produkt liefert. Die 2 Isomeren scheinen in dieser Fraction in nahezu gleichen Quantitäten vorzukommen. — Dagegen haben wir keine sichern Spuren von einem Nitroderivat gefunden, welches von einem dritten Trimethylbenzol herkommen könnte.

Für die Behandlung mit Schwefelsäure nahmen wir einen Theil der Fraction 163.5—167°, deren Menge drei Mal grösser war als die der Erstern, und lösten in einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure. Das Produkt wurde in die Hälfte seines Volumens Wasser gegossen und in der Wärme mit Natriumcarbonat neutralisirt. Die beim Erkalten abgesetzten Krystalle schlossen die ganze organische Substanz in sich. Nach sorgfältigem Trocknen wurden sie in Mengen von 60 g mit gleichen Mengen Phosphorpentachlorid behandelt, und nachdem alles Phosphoroxychlorür verjagt war, behandelte man die Produkte mit Ammoniak in der Kälte.

Nach und nach setzten sich Krystalle ab, welche in Natronlauge gelöst, von Neuem mit Salzsäure gefällt und schliesslich in Alkohol gelöst wurden. Beim Abdampfen erhält man zuerst Krystalle, welche gereinigt bei 176° schmelzen und das Amid der reinen Sulfopseudocumolsäure sind. Durch weiteres Krystallisiren aus den Mutterlaugen erhält man die entsprechende Verbindung des Mesitylens $C_6H_2(CH_3)_3SO_2NH_2$ in Form seidenartiger, weisser Nadeln, bei 141° schmelzend. — Die Mutterlaugen enthalten nichts anderes mehr, und das Verhältniss der 2 Isomeren ist ungefähr 15—20 pCt. Mesitylen und das Uebrige Pseudocumol. — Diese Thatsachen scheinen anzuzeigen, dass das Pseudocumol sich aus dem Metaxylol in grösserer Menge bildet als das Mesitylen, wenigstens unter den Bedingungen, unter denen Chlormethyl eingewirkt hat, d. h. gegen 80°; die kleine Menge von Paraxylol, welche wir früher erhalten hatten, und welche durch Einführung einer Methylgruppe nur Pseudocumol geben kann, würde in der That nicht genügen, die in dem Gemisch vorkommende, verhältnissmässig so grosse Menge Pseudocumol begreiflich zu machen.

Das Fehlen eines dritten Trimethylbenzols wie auch des Orthoxylols, welches wir schon constatirt hatten, hängt vielleicht damit zusammen, dass diese Verbindungen geeigneter sind, mit Chlormethyl in

Reaction zu treten und sich sehr leicht in fünf- und sechsfachmethylirte Derivate umformen lassen.

III. Tetramethylbenzol.

Die von 185—204° siedende Portion musste das Tetramethylbenzol enthalten. Durch mehrmaliges Fractioniren kann sie nicht gereinigt werden; jede Portion enthält ein Oel und einen krystallinischen Körper. — Wir versuchten zuerst sie durch Kälte zu trennen, kühlten jede Portion bis —18° ab und filtrirten die kalte Flüssigkeit, ohne dass es uns gelang, das Feste vom Flüssigen zu trennen. Dagegen lässt sich das Feste leicht von der kleinen Menge Oel, welche es zurückhält, durch ein oder zwei Krystallisationen aus Alkohol, in dem es sehr löslich in der Hitze, sehr wenig bei —10° ist, trennen. Auf diese Weise gereinigt, schmolzen die Krystalle bei 79—80°, siedeten bei 193—195° und besassen auch die Eigenschaften des Durols, obgleich Fittig und Jannasch für diesen Körper einen etwas niedrigeren Siedepunkt angeben.

Der Körper wurde vollständig identificirt durch die Darstellung seines Dibromürs, welches in Form langer Nadeln erhalten wurde, die wenig löslich in kaltem Alkohol waren und bei 200° schmolzen. Aus demselben wurde mittelst rauchender Salpetersäure in der Kälte das Nitroderivat bereitet. Letzteres bildet kurze, prismatische Nadeln, welche bei 209° schmelzen (Fittig giebt 205° an). — Das Durol bildet weitaus den grössten Theil des Produktes und stammt wahrscheinlich vom Pseudocumol her, welches methylirt worden ist.

Um die Krystalle vollständig von der Flüssigkeit zu trennen, haben wir zur Behandlung mit Schwefelsäure Zuflucht genommen, welche das Oel (2 Vol. Säure auf 1 Vol. Substanz) in der Kälte löst, nicht aber die Krystalle. Die auf diese Weise getrennte Flüssigkeit giebt mit Wasser behandelt eine kleine Menge Oel; man neutralisirt mit Natronlauge und trennt durch fractionirte Krystallisationen das organische Produkt vom schwefelsauren Natrium. — Die Krystalle bilden zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 200° mit Salzsäure behandelt einen flüssigen, bei 170—195° siedenden Kohlenwasserstoff geben.

In drei Fractionen geschieden, siedet der grösste Theil von 185 bis 190°, und ergab derselbe bei der Analyse: Substanz = 0.2760, CO_2 = 0.9083, H_2O = 0.2540, entsprechend 89.31 pCt. Kohlenstoff und 10.22 pCt. Wasserstoff.

Die Theorie verlangt für Tetramethylbenzol

C 89.55 pCt. H 10.44 pCt.

Dieser Kohlenwasserstoff giebt beim Abkühlen bis auf —18° keine Spur von Krystallen; bromirt giebt er ein in kaltem Alkohol wenig lösliches und bei 199° schmelzendes Dibromderivat.

Das mit Hülfe rauchender Salpetersäure in der Kälte erhaltene Nitroderivat schmilzt bei 165°. Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen, prismatischen Nadeln. Auf höhere Temperatur erhitzt, sublimirt es und zersetzt sich schnell.

Diese verschiedenen Eigenthümlichkeiten scheinen dem β-Durol, welches von Jannasch[1]) durch Einwirkung des Jodmethyls auf Monobrommesitylen in Gegenwart von Natrium erhalten wurde, zu entsprechen, obschon er einen etwas verschiedenen Siedepunkt 192—194° und für das Nitroderivat keinen Schmelzpunkt angiebt. Der von Jannasch angegebene Siedepunkt ist etwas höher als der unserige und rührt vielleicht von etwas beigemengtem, festen Durol her.

Diese Untersuchungen haben uns die unbekannten Methylbenzole, welche wir in dem Gemisch zu finden hofften, nicht geliefert; wir hoffen sie indessen aus dem Orthoxylol, welches wir zu diesem Zwecke dargestellt haben, und welches wir in Gegenwart von Chloraluminium mit Chlormethyl behandeln werden, zu erhalten.

Wir haben ebenso die zwei andern Xylole dargestellt, wie auch das Pseudocumol und Mesitylen und zwar ganz rein, um die verschiedenen Verhältnisse der isomeren Kohlenwasserstoffe, die sich in dieser Reaction bilden, zu finden.

IV. Pentamethylbenzol und Hexamethylbenzol.

Das Pentamethylbenzol ist eine gegen 230° siedende, im Eis krystallisirende Flüssigkeit, die in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfosäure löslich ist.

Das Hexamethylbenzol, welches man durch denselben Process erhält, ist fest, weiss, krystallisirt, schmilzt gegen 150° und siedet bei 260°. Es löst sich nicht in conc. Schwefelsäure.

Genf, im Januar.

---

85. Hermann W. Vogel: Ueber die photographische Beobachtung des Sauerstoffspectrums.

(Eingegangen am 17. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr Professor Paalzow, der jüngst das Spectrum des reinen, durch Elektrolyse der Schwefelsäure erhaltenen, in einer Geissler-Röhre bei schwachem Druck eingeschlossenen und durch einfachen Induktionsfunken leuchtend gemachten Sauerstoffs in dem leicht sichtbaren Theil von Roth bis Hellblau eingehend beobachtet und beschrieben hat[2]), gab mir eine dankenswerthe Gelegenheit, das Spectrum desselben

---

[1]) Diese Berichte VIII, 355.

[2]) Monatsberichte der Berliner Akademie 1878, Sept. und Oct. pag. 205.

Gases auf photographischem Wege in dem schwerer sichtbaren dunkelblauen, violetten und ultraviolotten Theil zu untersuchen.

Gewöhnliche photographische (sogenannte nasse) Platten erwiesen sich dazu als ungenügend; sie trockneten ein, ehe ein Bild des relativ lichtschwachen Spectrums der Geissler-Röhre gewonnen werden konnte. Die bisher üblichen gewöhnlichen Collodiumtrockenplatten erwiesen sich als zu wenig empfindlich. Endlich glückte die Aufnahme auf das vollständigste mit Hülfe der neuerdings in England von Wratten und Wainwright für den Handel dargestellten Gelatinbromsilberplatten, die fünfzehnmal empfindlicher sind als die bisher bekannten empfindlichsten nassen Platten.

Innerhalb einer zweistündigen Expositionszeit wurde ein Spectrum des Sauerstoffrohrs bei gewöhnlichem Inductionsfunken (ohne Leidner-Flasche) gewonnen, welches vom Grün bis ins Ultraviolett reichte. Das Spectrum zeigt die von Paalzow beschriebenen Linien, oder besser gesagt, schattirte Banden *Oγ* zwischen *b* und *E* (Fraunhofer), *Oδ*, dicht bei *F* und *Oε*, zwischen *F* und *G*. Erstere traten nur sehr schwach, letztere aber dafür ausserordentlich stark hervor, da zufälligerweise Weise die Strahlen der Brechbarkeit von *Oε* die höchste Wirkung auf Bromsilber ausüben. Nächst diesen zeichnet sich eine Bande, die ich *Oη* nennen will, und die bei *h* (Fraunhofer) liegt, durch ausserordentliche Intensität aus; auch der Charakter dieser Bande entsprach dem Charakter der bereits bekannten, d. h. sie war scharf nach der rothen, abschattirt nach der violetten Seite des Spectrums hin; den gleichen Charakter hatte noch eine Doppelbande nahe *G*, die ich *Oς* nennen will. Ausserdem erschienen eine ganze Reihe schattirter, schwacher Streifen zwischen *Oδ* und *Oε* und eine Reihe stärkerer zwischen *Oε* und *Oη* und jenseits *Oη* nach Ultraviolett hin.

Diese schwächeren Banden zeigten sich meist nach beiden Seiten hin verwaschen. Im Ultraviolett (jenseits H'') traten noch zwei solche Banden als schwache Schatten auf.

Unter achtfacher Vergrösserung lösen sich sämmtliche Banden in äusserst feine Linien auf, die nach der scharfen Seite der Banden hin dichter gedrängt stehen. Die Zahl derselben beträgt mehrere hundert. Auf eine der erhaltenen Platten wurde neben dem Sauerstoffspectrum auch ein Sonnenspectrum aufgenommen; dadurch die Bestimmung der Lage der wichtigsten Banden ermöglicht und danach die Wellenlängen nach Angströms Atlas ermittelt.

Dieselben ergaben sich für *Oε* auf	4505	gemessen wurde die hellste, d. h. die am wenigsten brechbare schärfste Seite.
für die Doppelbande *Oς* -	4390 4375	
Oη -	4125	

Die Photographien werden, durch Lichtdruck vervielfältigt, in den Berichten der kgl. Akademie der Wissenschaften in Berlin erscheinen.

Die Photographie des Spectrums des Wasserstoffs (erhalten durch Electrolyse und durch Erhitzen von ameisensaurem Kali) ist inzwischen ebenfalls gelungen. In demselben zeigen sich nicht nur die 3 bereits bekannten Wasserstofflinien im Blau und Violett in ausgezeichneter Weise, sondern auch die mit *C* der Sonne zusammenfallende, rothe Linie $H\alpha$, ausserdem eine Fülle anderer Linien, wovon einige dem Quecksilber angehören, andere noch zu bestimmen übrig sind. Ich bemerke dabei, dass die vierte Wasserstofflinie (zusammenfallend mit „*h*" der Sonne) von Hrn. Paalzow und mir stets bei Anwendung des einfachen Inductionsstromes mit blossem Auge beobachtet wurde, entgegen der Behauptung Lockyer's, dass dieselbe nur bei sehr hoher Temperatur, wie man sie bei Einschaltung einer Leidner-Flasche erhält, sichtbar sein soll[1]).

Lockyer gründet bekanntlich auf diese Behauptung z. Th. die Annahme einer Zerlegung des Wasserstoffs in sehr hoher Temperatur.

Die photographische Beobachtung der Spectren der wichtigsten Gase wird von Hrn. Paalzow und mir gemeinschaftlich fortgesetzt werden.

Berlin, im Januar 1878.

---

86. B. Tollens: Ueber die Oxydation der Laevulinsäure.
(Eingegangen am 22. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit begreiflichem Interesse habe ich die Mittheilungen von M. Conrad[2]) gelesen, nach welchen die Eigenschaften der synthetischen Acetopropionsäure ganz diejenigen sind, welche v. Grote und ich der Laevulinsäure aus Zucker zugeschrieben haben, da ich, wie früher angegeben[3]), mit Untersuchung der Eigenschaften und Zersetzungen der Laevulinsäure und Vergleichung derselben mit denen, welche von der Acetopropionsäure mitgetheilt sind, beschäftigt bin.

Nöldecke[4]) hat gefunden, dass die Acetopropionsäure beim Oxydiren eine Säure giebt, welche bei 178—179° schmilzt, welche die Reactionen der Bernsteinsäure besitzt und „unbedingt gewöhnliche Bernsteinsäure" ist.

Diese Reaction mit der Laevulinsäure zu wiederholen, war wichtig, weil die Entstehung von Bernsteinsäure aus derselben nicht nur die Identität beider Säuren bestätigt, sondern auch für die als eine sehr beständige Ketonsäure erkannte Verbindung $C_5H_8O_3$ jede andere

---

[1]) Nature XIX, 225—280, Beiblätter zu den Annalen von Wiedemann, 1879, p. 110—112.
[2]) Diese Berichte XI, 2177.
[3]) Ebendaselbst X, 1443.
[4]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 149, S. 232.

annehmbare Structur als diejenige der β-Acetopropionsäure ausschliesst.

Ich habe deshalb einige Versuche angestellt, über welche kurz referirt werden mag.

Um völlig reine Laevulinsäure anzuwenden, bin ich von dem umkrystallisirten Silbersalze derselben ausgegangen, welches ich vor dem Versuche mit der äquivalenten Menge sehr verdünnter Salzsäure gekocht habe, worauf die Flüssigkeit von Chlorsilber abfiltrirt wurde.

Zuerst habe ich eine zur Oxydation ungenügende Menge von saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure angewandt, und zwar auf die in 450 ccm Wasser enthaltene Säure von 30 g Silberlaevulat 40 g Chromat und 53.6 g Schwefelsäure, welches Gemisch bei gelindem Erwärmen sich bald braungrün färbte und Kohlensäure entwickelte. Von letzterer wurde ein Theil in Barytwasser geleitet und gab bedeutende Fällung von Carbonat. Nachher habe ich die flüchtige Säure mit Wasserdampf abdestillirt und den Rückstand mit Aether ausgeschüttelt.

Die flüchtige Säure wurde erst in das Calciumsalz umgewandelt und eingedampft und darauf die Lösung acht Mal nacheinander mit kleinen Mengen Silbernitrat versetzt und filtrirt, wobei die Fällungen sich ausnahmslos bei der Silberbestimmung als essigsaures Silber erwiesen.

Die in den Aether übergegangene Säure hinterblieb beim Verdunsten des Aethers als Syrup mit einzelnen, mikroskopischen Krystallen[1]) und war wenigstens grösstentheils unveränderte Laevulinsäure, wie die Analyse eines hergestellten Calciumsalzes bewies.

Vergebens habe ich aus der Chromflüssigkeit Bernsteinsäure oder ähnliches in fassbarer Form abzuscheiden gesucht, indem die Chromoxydniederschläge sich zu voluminös für Trennung der etwa entstandenen, kleinen Mengen dieser Säuren erwiesen.

Deshalb bin ich zur Oxydation mit Salpetersäure übergegangen und zwar in sehr verdünnter Lösung.

In dem zweiten Versuche wurde die Säure aus 9 g Silberlaevulat mit 19 g Salpetersäure von 1.225 spec. Gewicht versetzt, das Ganze auf 200 ccm gebracht und in einer Retorte mit tubulirter Vorlage im Wasserbade erwärmt. An die Vorlage schlossen sich verschiedene mit Barytwasser gefüllte Apparate und Flaschen zur Absorption der entstehenden Kohlensäure.

Nach 3 Tage langem, gelinden Erwärmen war eine kleine Quantität eines gelblichen, krystallinischen Rückstandes geblieben, während in der Vorlage eine stark nach Blausäure riechende und Cyanreactionen gebende Flüssigkeit sich befand.

[1]) Vielleicht Bernsteinsäure.

Aus dem Rückstande erhielt ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine sehr geringe Menge gegen 180° schmelzender Krystalle, welche die charakteristischen Bernsteinsäurereactionen gegen Eisenchlorid zeigten.

Aus der Flüssigkeit der Vorlage wurden nach dem Ausfällen des Cyans mit Silberlösung, Sättigen mit Soda, Eindampfen u. s. w. zwei Fractionen Silbersalz erhalten, welche sich als essigsaures Silber durch die Analyse erwiesen; zugleich entstand nicht unbedeutende Schwärzung, welche auf Ameisensäure deutete.

Der im Cyanwasserstoff und in dem durch das Gas gefällten Bariumcarbonat enthaltene Kohlenstoff betrug 42.6 pCt. des in der angewandten Laevulinsäure enthalten gewesenen, war also eine recht bedeutende Menge und mehr als von 1 oder 2 Atomen abgespaltenem Kohlenstoffe geliefert werden kann.

In einem dritten Versuche suchte ich besonders die bei der Destillation zurückbleibenden Säuren zu trennen. Die Säure aus 40 g Silberlaevulat wurde mit 65 g Salpetersäure von 1.225 spec. Gew., nachdem das Ganze auf 400 ccm gebracht war, oxydirt, und es resultirte in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche als Cyanwasserstoff 5.14 pCt. des Kohlenstoffs der angewandten Laevulinsäure enthielt, in der Retorte eine gelbe Flüssigkeit mit ziemlich viel Krystallen, welche, mit wenig Wasser gewaschen und mehrfach umkrystallisirt, circa 0.8 g betrugen.

Die Analyse, nicht constanter Schmelzpunkt, qualitative Reactionen, sowie der Umstand, dass einzelne Parthien der Krystalle bei gegen 100° verwitterten, andere, gut ausgebildete, kleine Rhomben dagegen sich nicht veränderten, zeigte, dass ein Gemenge von hauptsächlich Bernsteinsäure und Oxalsäure vorlag.

Zur Entfernung der letzteren wurde die Lösung der Krystalle mit reiner Kalkmilch aufgekocht und der Niederschlag mit sehr schwacher Salpetersäure (1 ccm Säure von 1.225 spec. Gew. zu 100 ccm verdünnt) erwärmt, worauf der Rückstand sich als reines Calciumoxalat erwies.

Aus der salpetersauren Lösung wurden mit Silbernitrat und zuletzt einer Spur Ammoniak 3 Fractionen Silbersalz gefällt, welche getrocknet, gewogen, dann mit verdünnter Salzsäure gekocht, zu der Berechnung als bernsteinsaures Silber passende Mengen Chlorsilber gaben.

Die Filtrate vom Chlorsilber wurden (jedes für sich) abgedampft und erstarrten zu Krystallen, welche, mit Ammoniak neutralisirt, die Reactionen der Bernsteinsäure gegen Eisenchlorid und gegen Chlorcalcium und Ammoniak zeigten, welche auf Platinblech heftig reizende Dämpfe gaben, und welche den Schmelzpunkt 177—178°.

(Thermometer von Geissler nach Zincke ohne Correction) besassen, somit reine Bernsteinsäure waren.

Mutterlaugen und Waschwässer wurden vereinigt, abgedampft, ähnlich mit Kalk, verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat behandelt und gaben zwei Fractionen Silbersalz. Die zuerst erhaltene gab die Zahlen des Silbersuccinates, die nachher gefällte dagegen etwas weniger Silber. Die abgeschiedenen Säuren schmolzen einige Grade niedriger als die aus der Hauptmenge der ursprünglichen Krystalle erhaltenen.

Ob neben Bernsteinsäure auch Malonsäure entstanden ist, war mir bei der geringen Ausbeute nicht möglich, zu constatiren. Jedenfalls sind es nur kleine Mengen, und ihre eventuelle Bildung ist nur durch Wiederholung der Oxydation mit 100 g Laevulinsäure oder mehr nachzuweisen, welche Operation in Vorbereitung ist.

Es haben sich folglich bis jetzt als Oxydationsprodukte der Laevulinsäure ergeben:

Bernsteinsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure(?), Kohlensäure, Cyanwasserstoffsäure.

Die Bildung von Bernsteinsäure und Kohlensäure ist mit der Formel

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - COOH$$

in Einklang und muss stattfinden, wenn eine Methylgruppe sich durch Oxydation vom Uebrigen lostrennt[1]). Eine zweite Zersetzung, welche ich nach der Oxydationsregel[2]) der Ketone der Fettsäuregruppe, wonach die Carbonylgruppe mit der kleineren der Alkylgruppen vereinigt bleibt, wenigstens theilweise erwartete, ist diejenige zu Essigsäure und Malonsäure. Erstere hat sich in beträchtlicher Menge gebildet, letztere wenn überhaupt nur in Spuren. Wahrscheinlich ist die Malonsäure gegen Salpetersäure wenig widerstandsfähig, und ist sie zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt worden[3]).

Die erhaltene Blausäure ist bekanntlich ein häufig bei Oxydation organischer Stoffe mit Salpetersäure auftretendes Produkt, welches vielfach beobachtet worden ist[4]).

---

[1]) Wenn die Laevulinsäure die Structur einer Propionessigsäure, einer α-Acetopropionsäure u. s. w. hätte, würde sie nur Malonsäure, event. Oxalsäure haben geben können, eine an und für sich unwahrscheinliche Butyroameisensäure würde jedenfalls etwas Buttersäure haben entstehen lassen.

[2]) Siehe über die Vorgänge bei der Oxydation von Oxysäuren u. A. Popoff und Ley, Ann. Chem. 174, S. 61; Butlerow, Ann. Chem. 174, S. 127, 128; Ley, diese Berichte X, S. 230; Markownikoff, Ann. Chem. 176, S. 314. Wahrscheinlich gehen meist mehrere Spaltungsprocesse gleichzeitig vor.

[3]) Aehnlich mag es einem Theile der in meinen Versuchen gebildeten Bernsteinsäure ergangen sein (s. Erlenmeyer, Siegel und Belli, Annalen der Chemie 180, S. 214, 221).

[4]) Gmelin-Kraut organische Chemie 4. Aufl., 1 Bd., S. 304.

Meine Resultate stehen also in völligem Einklange mit den Angaben Nöldeckes sowie der Formel, welche der mit Acetopropionsäure identischen Laevulinsäure zugeschrieben werden muss, nach welcher dieser Säure 5 normal verbundene Kohlenstoffatome [1]) zukommen, was ebenso für die Kohlenhydrate, aus welcher sie entsteht, gilt [2]).

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung möchte ich berichten, dass Hr. E. Kehrer vor kurzem durch Behandeln der Laevulinsäure mit Jodwasserstoff eine nach Butter- oder Valeriansäure riechende Säure erhalten hat, welche ein leicht krystallisirendes Bariumsalz besitzt, und deren Silbersalz zu der Formel $C_5H_9AgO_2$ passende Zahlen für den Silbergehalt ergeben hat. Wie es scheint, ist also die theoretisch zu erwartende normale Valeriansäure von Lieben und Rossi bei dieser Reaction entstanden.

---

87. A. Michaelis und F. Dittler: Zur Kenntniss des Phenylphosphins.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 20. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die von H. Köhler [3]) und dem einen von uns aufgefundene Methode zur Darstellung von Phenylphosphin ist man in den Stand gesetzt grössere Mengen dieser Verbindung ziemlich leicht zu erhalten. Wir haben damit begonnen das Phenylphosphin genauer zu studiren und geben im folgenden eine erste Mittheilung. Dieselbe ist nur als eine vorläufige zu betrachten und nur deshalb veröffentlicht, weil der eine von uns genöthigt ist die Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen.

Es lag zunächst nahe, vermittelst des Phenylphosphins, Carbonylphosphin, $COPC_6H_5$, Phosphorsenföl, $CSPC_6H_5$ und Carbylphosphin, CPC_6H_5, zum Theil nach dem in der Stickstoffreihe angewandten Methoden darzustellen. Carbonylphosphin konnte am einfachsten vermittelst Phosgen erhalten werden:

$$COCl_2 + H_2PC_6H_5 = COPC_6H_5 + 2HCl.$$

Es findet aber nicht diese, sondern eine ganz andere Reaction statt. Lässt man Dämpfe von Carbonylchlorid langsam zu Phenylphosphin hinzutreten, so beginnt sogleich unter lebhafter Erwärmung der Flüssigkeit eine bedeutende Gasentwickelung, das Phenylphosphin färbt sich schwach gelb und wird anfangs dickflüssig, zuletzt aber wieder ganz dünnflüssig. Der Rückstand ergab sich als reines Phosphenyl-

---

[1]) Diese Berichte X, S. 1443.

[2]) Conrad, diese Berichte XI, S. 2179.

[3]) Diese Berichte X, 807.

chlorid, die entwickelten Gase als Salzsäure und Kohlenoxyd. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:

$$2COCl_2 + H_2PC_6H_5 = Cl_2PC_6H_5 + 2CO + 2HCl.$$

Wahrscheinlich war intermediär Diphosphenyl, $C_6H_5P::PC_6H_5$, gebildet, welches die vorübergehende zähe Consistenz bewirkt hatte.

Ein Phosphorsenföl liess sich am einfachsten aus Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff erhalten:

$$CS_2 + H_2PC_6H_5 = CS=PC_6H_5 + SH_2.$$

Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff wirken in der That beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150° unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf einander ein. Beim Verdunsten der entstandenen, sehr dicken Flüssigkeit hinterblieb ein sprödes Harz, das, da es sich in Schwefelkohlenstoff nicht klar löste, nochmals in diesem gelöst wurde. Beim Verdunsten des Filtrats hinterblieb eine wasserhelle, spröde, glasartige Masse, deren Analyse die Formel $(C_6H_5PHCS)_2S$ ergab.

	Gefunden	Berechnet
C	49.8	49.7
H	3.64	3.5
S	28.1	28.3.

Die Verbindung steht gerade in der Mitte zwischen dem directen Additionsprodukt von Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5PH \\ HS \end{matrix}\right\} CS,$$

(Phosphorsulfocarbaminsäure) und dem Senföl, C_6H_5PCS. Sie würde als Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure oder als Phenylphosphorsulfocarbaminsäureanhydrid zu bezeichnen sein:

$$\begin{matrix} C_6H_5PH\,.\,CS \\ \vdots \\ S \\ \vdots \\ C_6H_5PH\,.\,CS \end{matrix}\ .$$

Die wirkliche Einwirkung von Phenylphosphin auf Schwefelkohlenstoff verläuft also nach der Gleichung:

$$2C_6H_5PH_2 + 2CS_2 = (C_6H_5PHCS)_2S + SH_2.$$

Auch bei wiederholten Darstellungen wurde stets diese Substanz erhalten.

Die Phenyldiphosphorsulfocarbaminsäure ist in Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich. Sie wird auch beim längeren Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie unter Aufschäumen Schwefelwasserstoff, in dem ein dunkel gefärbtes Harz hinterbleibt. Es schien uns zunächst unzweifelhaft, dass sich auf diese Weise das wirkliche Senföl werde erhalten lassen:

$$(C_6H_5PHCS)_2S = 2C_6H_5PCS + SH_2,$$

es ist uns aber bei vielen Versuchen bis jetzt nicht gelungen dieses, wenigstens nicht im reinen Zustande, zu erhalten.

In Alkalien ist die Verbindung auflöslich und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Wahrscheinlich bilden sich dabei zwei Salze gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5PHCS \\ \vdots \\ S \\ \vdots \\ C_6H_5PHCS \end{matrix} + 2NaOH = \left.\begin{matrix} C_6H_5PH \\ SNa \end{matrix}\right\}CS + \left.\begin{matrix} C_6H_5PH \\ ONa \end{matrix}\right\}CS + H_2O,$$

und es treten bei Säurezusatz die freigewordenen Verbindungen

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5PH \\ SH \end{matrix}\right\}CS \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5PH \\ OH \end{matrix}\right\}CS$$

unter Wasseraustritt wieder zur ursprünglichen Verbindung zusammen. Auch von Schwefelkalium wird die Verbindung und zwar noch leichter als von Kaliumhydrat gelöst.

Chlor wird von der Verbindung unter lebhafter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure absorbirt, indem eine rothgelbe, dünne Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch entsteht, aus welcher sich allmählig eine feste Verbindung in feinen Krystallen ausscheidet. Die nähere Untersuchung ergab, dass die feste Verbindung Phosphenyltetrachlorid, die Flüssigkeit ein Gemenge von Sulfocarbonylchlorid und Phosphenylsulfochlorid war. Die Einwirkung war also nach der Gleichung verlaufen:

$$(C_6H_5PHCS)_2S + 12Cl = C_6H_5PCl_4 + C_6H_5PSCl_2 + 2CSCl_2 + 2HCl.$$

Zur Darstellung von Carbylphosphin lag es am nächsten, Phenylphosphin und Chloroform auf Kalihydrat einwirken zu lassen. Lässt man eine Mischung der beiden Substanzen in einer Wasserstoffatmospäre zu alkoholischer Kalilösung hinzufliessen, so erfolgt allerdings unter Ausscheidung von Chlorkalium eine heftige Reaction, dieselbe verläuft aber in einem ganz anderen Sinne als dem erwarteten. Das alkoholische Filtrat lieferte beim Verdunsten eine reichliche Menge von phosphenyligsaurem Kalium, es war also nicht Kohlenstoff, sondern Sauerstoff zum Phosphor hinzugetreten. Aus dem Kohlenstoff des Chloroforms konnte dabei am einfachsten Methylalkohol gebildet sein:

$$C_6H_5PH_2 + 4KOH + CHCl_3 = C_6H_5PHKO_2 + 3KCl + CH_3.OH + H_2O,$$

doch ist die Gegenwart desselben noch nicht mit Sicherheit constatirt.

Die im obigen angegebenen, von denen des Anilins so verschiedenen Reactionen des Phenylphosphins finden im wesentlichen in der grossen Affinität des Phosphors zu Chlor und zu Sauerstoff ihre Erklärung.

88. C. Graebe u. W. Knecht: Ueber ein neues Carbazol aus dem Steinkohlentheer.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In Folgendem theilen wir die bisher zum Abschluss gekommenen Ergebnisse der Untersuchung eines neuen, von Hrn. Brunck im Steinkohlentheer aufgefundenen Körpers mit. Schon seit längerer Zeit hatte derselbe beobachtet, dass durch die Sublimation der Destillationsrückstände des Rohanthracens eine grünlichgelb gefärbte, stickstoffhaltige Verbindung isolirt werden kann, welche sich durch ihre ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet. In Gemeinschaft mit Hrn. Vischer hat er diesen Körper rein dargestellt und einige charakterische Oxydationsprodukte aufgefunden. Der Freundlickeit der genannten Herren verdanken wir das Material zu folgender Untersuchung.

Der aus den Anthracenrückständen durch Sublimation erhaltene Körper besteht aus gelblich grünen Blättchen. Die Herren Brunck und Vischer haben ihn zur Reinigung wiederholt mit siedendem Eisessig ausgezogen, den Rückstand aus heissem Anilin krystallisirt und die erhaltenen Krystalle sublimirt. Wir haben an Stelle des Eisessigs meist Benzol angewandt. Die leichter löslichen Verbindungen werden wir noch genauer untersuchen, wir haben bisher nur die Gegenwart von Anthracen darin constatirt. Sie scheinen wesentlich aus bisher unbekannten, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu bestehen, da bei einer fractionirten Destillation mit Hülfe des Crafts'schen Thermometers sehr wenig unter 400° überging. Ein Drittel destillirte bei 400—450°, und die neue stickstoffhaltige Verbindung kam erst bei noch höherer Temperatur ins Kochen.

Die durch Krystallisation oder Sublimation gereinigte Verbindung ist immer intensiv grünlichgelb oder goldgelb gefärbt. Wir hielten diese Färbung ursprünglich für eine charakteristische Eigenschaft der stickstoffhaltigen Substanz und glaubten dadurch die Frage nach der Natur des gelbfärbenden Princips in den hochsiedenden Theerbestandtheilen beantworten zu können. Aus der weiteren Untersuchung ergab sich aber, dass die färbende Verbindung dem neuen Körper nur äusserst heftig anhängt, viel energischer noch als dem Chrysen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat erhält man einen farblosen Körper, der den bisherigen Versuchen nach dasselbe Verhalten wie der gefärbte zeigt. Auch aus dem unten beschriebenen Acetylderivat erhält man die neue Verbindung im farblosen Zustande.

Die Analysen ergaben Zahlen, die der Formel $C_{16}H_{11}N$ entsprechen, welche durch eine in siedendem Schwefelphosphor ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigt wird (gefunden 7.42; berechnet 7.51).

Der stickstoffhaltige Körper löst sich so gut wie nicht in kaltem Alkohol und Benzol, sehr wenig in siedendem Benzol und Eisessig. In heissem Anilin ist er ziemlich löslich, in kaltem wenig. Die Lösungen haben eine intensive blaue Fluorescenz. Er schmilzt bei 330° und siedet höher als Schwefel.

In kalter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die geringsten Mengen salpetriger Säure oder Salpetersäure genügen, um die Lösung bräunlich grün zu färben.

Die in Folgendem beschriebenen Derivate bestätigen die oben gegebene Formel und zeigen, dass der neue stickstoffhaltige Körper eine dem Carbazol analoge Constitution hat. Wir haben es vorläufig vermieden für denselben einen Namen zu bilden, da sich vermuthlich aus der weiteren Untersuchung ein rationeller, auf der Constitution beruhender, ergeben wird. Unter den aufgelösten Formeln, die man sich bilden und namentlich als Richtschnur synthetischer Versuche benutzen kann, haben wir auf folgende

$$\begin{matrix} C_6H_4 & \\ \vdots & >NH, \\ C_{10}H_6 & \end{matrix}$$

(Imidophenylnaphtyl)

in erster Linie unser Aufmerksamkeit gerichtet. Wir werden später darüber berichten, ob es gelingt aus Phenylnapthylamin unser neues Carbazol zu erhalten oder analytisch die Richtigkeit obiger Formel zu begründen.

Das Acetylderivat, $C_{16}H_{10}N(CH_3CO)$, wird wie das entsprechende Carbalzolderivat durch Erhitzen der ursprünglichen Substanz mit Essigsäureanhydrid auf 220—240° während 6—7 Stunden dargestellt. Dieselbe löst sich leicht in siedendem Alkohol, krystallisirt daraus in farblosen Prismen und schmilzt bei 121°. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz.

Eine Nitrosoverbindung, $C_{16}H_{10}N(NO)$, haben wir erhalten, indem wir von den beiden von Zeidler [1]) für Nitrosocarbazol angegebenen Methoden die zweite benutzten. Die Verbindung $C_{16}H_{11}N$ wurde mit einem Gemenge von Aether und Essigsäure übergossen und festes salpetrigsaures Kali eingetragen. Nach 4—5 Tagen war Alles gelöst, aus dem Filtrat schieden sich röthlich gelbe Nadeln aus. Aus Aether krystallisirt, zeigten sie den Schmelzpunkt 240°. Sie sind in Aether und Benzol leicht und in Alkohol ziemlich leicht löslich. Wie das Nitrosocarbazol giebt das obige Nitrosoderivat eine Reihe charakteristischer Farbenreactionen. In Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in eine dunkelbraune übergeht. Mit alkoholischer Kalilauge färbt sich die

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 191, 305.

Nitrosoverbindung rothviolett, die Färbung wird beim Erwärmen dunkler. Natriumamalgam bringt in der alkoholischen Lösung erst eine gelbe Färbung hervor, und dann scheidet sich das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, aus.

Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird der Körper $C_{16}H_{11}N$ bei 220—250° ebenso wie das Carbazol in eine farblose Base verwandelt, die wir bisher wegen Schwierigkeiten beim Reinigen noch nicht hinreichend untersucht haben, um die einzelnen Resultate anzuführen. Es erscheint uns aber wichtig auch in dieser Beziehung die Analogie mit Carbazol schon jetzt hervorzuheben.

Das von den Herren Brunck und Vischer zuerst dargestellte Chinon, $C_{16}H_9N(O_2)$, befindet sich unter den Produkten, die sich aus dem neuen Körper bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäure und Eisessig bilden. Das Carbazol, $C_{16}H_{11}N$, wird nur sehr schwierig angegriffen, und die Ausbeute an Chinon war bisher eine geringe. Es krystallisirt in röthlichgelben Nadeln und bildet, sublimirt, intensiv rothe Nadeln, die bei 310° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chinon mit prachtvoll rothvioletter Farbe. Natronlauge löst es beim Kochen mit dunkelrother Farbe; durch Zinkstaub wird diese Lösung gelbroth. Das Chinon löst sich leicht in Essigäther und Benzol, wenig in Alkohol. Diese Chinonbildung zeigt ein Abweichen des Verhaltens der Verbindung $C_{16}H_{11}N$ von dem des Carbazols. Dieselbe beruht wohl jedenfalls auf einer Verschiedenheit des mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffcomplex. Neben dem Chinon entsteht eine oder mehrere Säuren, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind.

Die genaueren Angaben über den neuen Körper und seine Derivate werden wir später mittheilen.

Genf, 22. Februar 1879.

---

89. Georg W. A. Kahlbaum: Ueber einige Methylester aus der Propionsäure- und Buttersäuregruppe.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Seit einiger Zeit schon beschäftige ich mich mit der Darstellung und physikalischen Untersuchung der Methylester einiger Säuren aus der C_3- und C_4-Reihe, zunächst der Propionsäure, α-Chlorpropionsäure, Buttersäure, Crotonsäure und Monochlorcrotonsäure.

Mit Ausnahme des α-Chlorpropionsäuremethylesters, der mit geringfügigen Aenderungen nach Angabe von Brühl dargestellt wurde, sind die Ester durch Einleiten von Salzsäuregas in die Methylalkohollösungen der reinen Säuren erhalten worden.

Ich fand folgende Zahlen:

Methylester der	Siedepunkt	Spec. Gew.
Propionsäure, C_3H_5O --- O --- CH_3	79.5° C.	0.9578
α-Chlorpropionsäure, C_3H_4ClO --- O --- CH_3	132.5	1.0750
Buttersäure, C_4H_7O --- O --- CH_3	101.0	0.9475
Crotonsäure, C_4H_5O --- O --- CH_3	120.7	0.9806
Monochlorcrotonsäure, C_4H_4ClO --- O --- CH_3	160.8	1.0933

Die specifischen Gewichte wurden mit Mengen von nicht unter 25 g genommen und sind auf Wasser von + 4° C. reducirt worden.

Die Berechnung der Brechungsindices ergab für die Linien Hα (Fraunhofer C), Na (Fraunhofer D), Hβ (Fraunhofer F) und Hγ folgende Zahlen:

	Hα	Na	Hβ	Hγ
C_3H_5O --- O --- CH_3 =	1.3792	1.3812	1.3858	1.3897
C_3H_4ClO --- O --- CH_3 =	1.4206	1.4230	1.4282	1.4328
C_4H_7O --- O --- CH_3 =	1.5227	1.5253	1.5318	1.5808
C_4H_5O --- O --- CH_3 =	1.4107	1.4138	1.4221	1.4293
C_4H_4ClO --- O --- CH_3 =	1.4560	1.4589	1.4676	1.4749.

Die Untersuchung der weiteren, hierher gehörigen Ester, als die der β-Chlorpropionsäure, α-, αβ-, β-Dichlorpropionsäure, der Acrylsäure, gechlorten Acrylsäuren, der gechlorten Buttersäuren, der Methacrylsäure, Isocrotonsäure u. s. w., die theils bereits dargestellt, nur der physikalischen Untersuchung harren, theils in Arbeit sind, möchte ich mir ausdrücklich vorbehalten.

90. E. Bandrowski: Ueber das Verhalten der Dibrombernsteinsäure gegen Wasser.

Vorläufige Mittheilung.

[In d. Sitz. vom 20. Dec. 1878 der k. k. Akad d. Wissensch. zu Krakau vorgelegt.]
(Eingegangen am 27. Februar.)

Aus Anlass meines weiteren Studiums über Acetylendicarbonsäure[1]) war ich genöthigt, grössere Quantitäten Dibrombernsteinsäure (aus Bernsteinsäure) darzustellen, und ich war erstaunt über den verhältnissmässig grossen Antheil der Säure, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser — namentlich beim längeren Kochen — in den Mutterlaugen verbleibt. Wie bekannt, ist die Dibrombernsteinsäure in kaltem Wasser sehr wenig löslich; ich vermuthete daher, dass dieselbe ebenso wie die isomere Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Dies ist auch wirklich der Fall. Die Mutterlaugen mussten fast bis zu Ende abgedamft werden, bis sie etwas abzuschieden, nebenbei entwickelten sich reichlich Bromwasserstoffdämpfe; die ausgeschiedenen

[1]) Diese Berichte X, 838.

Krystalle waren auch ganz verschieden von denen der Dibrombernsteinsäure, und namentlich waren sie sogar in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Es steht sodann fest, dass Dibrombernsteinsäure ebenso wie die isomere Isodibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, und es bleibt vorerst zu ermitteln, in wie fern und in welcher Richtung diese Zersetzung erfolgt.

Auch diese Fragen sind schon genügend beantwortet worden. Durch längeres Kochen oder Erwärmen mit Wasser wird die Dibrombernsteinsäure vollständig zerlegt, gemäss der Gleichung:

$$C_4H_4Br_2O_4 - HBr = C_4H_3BrO_4.$$

Doch drückt diese Gleichung nicht die ganze Reaction aus, in so fern als hier unter $C_4H_3BrO_4$ zwei Säuren zu verstehen sind, eine mit dem Schmelzpunkt 129—130°, die andere dagegen mit dem Schmelzpunkt 172°. Erstere Säure bildet sich beim längeren Kochen der Dibrombernsteinsäure mit der 1½fachen Menge Wasser am Rückflusskühler; die andere dagegen beim Erhitzen der Dibrombernsteinsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 140° nach einigen Stunden.

Bei näherer Untersuchung zeigte es sich (was auch zu erwarten war), dass die Säure vom Schmelzpunkt 129° identisch mit der Metabrommaleïnsäure war, welche beide Säuren Kekulé als Nebenprodukte bei der Bildung von Dibrombernsteinsäure aus Brom und Bernsteinsäure aufgefunden hat.[1])

Die Zersetzbarkeit der Dibrombernsteinsäure durch Wasser macht die Existenz der Brommaleïnsäure vom Schmelzpunkt 125°[2]) zweifelhaft.

Diese Säure erhielt Kekulé vorerst als sauren, brommaleïnsauren Baryt durch Kochen einer wässerigen Lösung des dibrombernsteinsauren Baryts; letzteren aber durch Neutralisation einer kalten Dibrombernsteinsäurelösung, welche wahrscheinlich durch Kochen der Dibrombernsteinsäure mit viel Wasser hergestellt wurde, mit Bariumcarbonat. In Anbetracht der besagten Zersetzbarkeit der Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser, scheint es mir nun ganz wahrscheinlich, dass in dieser Lösung gewiss ein Theil der Säure schon zur s. g. Metabrommaleïnsäure zersetzt war, was auch mit dem Rest beim Kochen des Barytsalzes geschah. Meine Vermuthung will ich natürlich experimentell durchführen, wodurch ich genöthigt bin, ein vergleichendes Studium der vier bis jetzt als existirend angenommenen Säuren der Formel $C_4H_3BrO_4$ vorzunehmen, von denen übrigens zu wenig Thatsachen bekannt sind, um über ihre Isomerie richtige Anschauungen sich bilden zu können.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, 5 und 10.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm., Sptbd. I, 368.

Die entsprechenden Versuche sind schon in Angriff genommen und hoffe ich bald Näheres über die in dieser Mittheilung erörterten Fragen mittheilen zu können.

Analytisches Laboratorium d. k. k. Staatsgewerbeschule, Krakau, im Februar 1879.

91. Em. Schöne: Berichtigung zu der vorjährigen Mittheilung über das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In meiner Mittheilung „über die Jahresperiode des Gehalts der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf" [1]) sind die Zeichen für einige Maasse nicht richtig angegeben. Die in mehreren anderen Zeitschriften gegebenen Referate über diese Arbeit von mir enthalten in Folge davon falsche Angaben. Zur Verhütung einer weiteren Verbreitung von Irrthümern erlaube ich mir hier anzugeben, dass die in der letzten Columne der Tabelle A (Seite 562) gegebenen Zahlen ebenso wie die Curve B der graphischen Darstellung Fig. III, (S. 565) Cubikcentimeter Wasserstoffhyperoxyddampf in 1000 Cubikmetern (und nicht Cubikcentimetern) Luft ausdrücken.

92. J. Konigel-Weisberg: Ueber die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat und Strontianhydrat.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Ueber die Wirkung des Chlorgases auf Kalkhydrat ist bekanntlich schon viel gesprochen und gestritten worden, während die Wirkung desselben Gases auf die anderen zwei alkalischen Erden bis jetzt fast noch garnicht studirt ist. Es war deshalb von Interesse, die obengenannte Untersuchung, welche im Laboratorium des Hrn. Prof. K. Kraut an der königl. Technischen Hochschule zu Hannover ausgeführt wurde, vorzunehmen.

Zuerst wollen wir dasjenige, was auf diesem Gebiete bekannt ist, erwähnen. Es findet sich in Dingler's Polyt. Journal (Bd. 203, Seite 204) eine Angabe von Göpner, welcher sagt, dass er bei der Einwirkung von Chlor auf Barytkrystalle ein Produkt erhalten habe, welches bei 28.5 pCt. noch freiem Baryt 29.93 pCt. bleichendes Chlor enthielt. Wir wollen weiter unten sehen, wie weit dies Resultat von Göpner mit dem von uns gefundenen übereinstimmt.

Das bei dieser Untersuchung angewandte Chlor wurde durch Waschen mit gesättigter Kupfervitriollösung und durch eine lange

[1]) III. Mittheilung, diese Berichte XI, 561.

Röhre mit Braunsteinstückchen von etwaiger beigemengter Salzsäure, hierauf durch concentrirter Schwefelsäure und Chlorcalcium von Wasser befreit ehe es der Substanz, welche sich in einer Liebig'schen Trockenröhre befand, dargeboten wurde. Das Liebig'sche Rohr wurde stets während der Einwirkung des Gases mit kaltem Wasser gekühlt. Das überschüssige Chlor wurde durch Ueberleiten von trockener, kohlensäurefreier Luft verjagt.

I. Einwirkung von Chlor auf Barythydrat mit verschiedenem Wassergehalte.

1) Barythydrat von der Zusammensetzung BaO 84.42; $BaCO_3$ 5.95 und H_2O 9.63, also von der Formel BaO_2H_2 (84.42 BaO erfordern 9.83 H_2O um dieser Formel zu entsprechen; gefunden 9.63 H_2O), wurde der Einwirkung des Chlorgases unterworfen. Es erfolgte nach einstündigem Ueberleiten eine Gewichtszunahme von nur 0.11 pCt. Beim Ueberleiten zum zweiten Male wurde 0.08 pCt. Gewichtszunahme gefunden.

Daraus folgt, dass tröckenes Bariumhydroxyd BaO_2H_2 von trockenem Chlorgase nicht afficirt wird.

2) Barytkrystalle wurden in einer tarirten Silberschale soweit schnell entwässert, dass ein Rückstand von der Zusammensetzung etwa $BaO_2H_2 + H_2O$ zurückblieb. Als dieses Produkt der Einwirkung des Chlorgases längere Zeit ausgesetzt wurde, erfolgte eine Gewichtszunahme von 3.53 pCt. Bei weiterer Einwirkung des Gases wurden noch 0.2 pCt. Cl aufgenommen, und dann blieb das Gewicht constant.

3) Barytkrystalle wurden möglichst schnell soweit entwässert, dass der Rückstand 64.19 pCt. BaO enthielt. Abgesehen von dem unerheblichen Kohlensäuregehalte, wird sich ergeben, dass diesem Hydrat die Formel BaO_2H_2 + etwa $3\frac{1}{4}$ H_2O zukommen muss. Als nun dieses Hydrat der Einwirkung des Gases ausgesetzt wurde, erfolgte eine Gewichtszunahme von 27.6 pCt. Die Masse wurde unter Wasserausscheidung feucht. Bei weiterem Ueberleiten des Gases erfolgte keine Gewichtszunahme.

Dasselbe Hydrat wurde nochmals der Einwirkung des Chlors unterworfen. Es erfolgte eine Zunahme von 27.19 pCt. Da diese Substanz noch alkalisch reagirte, so wurde noch längere Zeit Chlor darüber geleitet, es erfolgte jedoch keine Zunahme.

Das erhaltene Produkt enthielt nur kleine Mengen von einer bleichenden Verbindung, ausserdem Chlorsäure und das übrige Chlor als Chlormetall.

Analyse des Produktes. Da die Substanz unterchlorige Säure, Chlorsäure und Chlormetall enthielt, so wurde die unterchlorige Säure durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium bestimmt, die Menge des Chlores im Chlormetall und unterchlorig-

saurem Salze wurde, nach vorhergegangener Reduction der unterchlorigen Säure mit der entsprechenden Menge Arsenigsäurelösung, durch Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber bestimmt. Das als Chlorsäure vorhandene Chlor wurde bei diesem Versuche aus der Differenz berechnet.

Es wurden gefunden: Wirksames Chlor 0.74 pCt.

Chlor als unterchlorige Säure und Chlormetall	18.96 pCt.	
Davon ab als wirksames Chlor .	0.74 -	
bleibt	18.22 pCt.	Cl als Chlormetall
+ ⅕ berechnet als Cl_2O_5	3.64 -	
Zusammen	21.86 pCt.	Chlor
+	0.74 -	
Gesammtzunahme also	22.60 pCt.	Chlor berechnet.

Der directe Versuch ergab eine Gewichtszunahme von 21.38 pCt. (127.19 Th. des erhaltenen Produktes sollen 27.19 Th. Chlor enthalten, oder 100 Th. 21.38 Chlor).

Eine Barytbestimmung ergab 51.16 BaO.

Soll nun 1 Mol. BaO 2 Atome Chlor aufnehmen, so müssen 51.16 BaO zur vollständigen Sättigung 23.7 Chlor aufnehmen. In der That ist eine Chloraufnahme von 21.38 beobachtet. Es ist also fast aller Baryt mit Chlor gesättigt, d. h., in verschiedene Chlorverbindungen umgewandelt; das aufgenommene Chlor scheint aber auf den Baryt nicht wie bei dem Kalke zu wirken, sondern wie bei den Alkalien, so dass chlorsaures Salz und Chlormetall der Hauptsache nach gebildet werden. Die folgenden Versuche bestätigen diese Reaction noch deutlicher.

4) Reine, kohlensäurefreie Barytkrystalle (eine Barytbestimmung ergab 48.65 BaO) wurden der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt. Da nun, wie oben bemerkt wurde, bei der Einwirkung von Chlor auf wasserreicheres Barythydrat die Masse unter Wasserausscheidung feucht wird, so könnte leicht durch das Ueberleiten von trockenem Chlor und trockener Luft etwas Feuchtigkeit aus dem Liebig'schen Rohre mitgerissen (was auch beobachtet wurde) und so die Resultate der Analyse beeinträchtigt werden. Es wurde deshalb mit dem Liebig'schen Rohr ein gewogenes Chlorcalciumrohr verbunden. Nach längerem Ueberleiten von Chlor und nachherigem Verjagen des überschüssigen Chlors durch trockene, kohlensäurefreie Luft ergab sich eine Gewichtszunahme von 21.56 pCt.

100 Th. des erhaltenen Produktes sollen hiernach enthalten: Chlor 17.73 pCt. und Baryt 40.02 pCt.

Analyse des Produktes. Die Substanz enthielt unterchlorige Säure, Chlorsäure und Chlor als Chlormetall.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors ergab durch Titriren mit arseniger Säure 1.242 pCt., durch Tritiren mit unterschwefligsaurem Natrium 1.248 pCt.

Die Bestimmung des als unterchlorige Säure und Chlormetall vorhandenen Chlors wurde nach vorheriger Reduction der unterchlorigen Säure mit einer entsprechenden Menge Arsenigsäurelösung durch Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber bestimmt und gefunden 14.95 pCt.

Die Bestimmung der Gesammtchlormenge der Substanz (also das Chlor der Chlorsäure miteingerechnet) geschah in der Weise, dass die Substanz mit reinem Eisenvitriol gekocht wurde, wodurch bekanntlich Chlorsäure und unterchlorige Säure zu Chlormetall reducirt werden; das Chlor wurde nur im Filtrate durch Fällen mit Silbernitrat als Chlorsilber bestimmt und gefunden 17.48 pCt.

Eine Barytbestimmung ergab 40.10 BaO.

Die Menge des dem Chlor entsprechenden BaO ergiebt sich aus folgendem:

	71 : 153 = (Cl_2) (BaO)	17.48 (Gefundene Menge Cl.)	: 37.67 BaO
oder	71 : 153 =	17.73 (Beobachtete Zunahme an Chlor)	: 38.207 BaO.

Es ist also auch hier fast aller Baryt in Chlorverbindungen umgewandelt.

In 100 Th. sind also enthalten:

BaO 40.10, Cl 17.48 und H_2O 42.42 pCt.

Wir haben also:

Chlor als Chlormetall und unterchlorige Säure	14.95	pCt.
Davon ab Chlor als unterchlorige Säure . .	1.245	
Bleibt Chlor als Chlormetall	13.705	pCt.
Dazu $\frac{1}{5}$ davon berechnet als Chlorsäure . .	2.741	
Chlor als Chlorsäure und Chlormetall . .	16.446	pCt.
+ Chlor als unterchlorige Säure (wirksames Chlor)	1.245	
Im Ganzen	17.691	pCt. Chlor.

Gefunden sind 17.48 resp. 17.73 oder

Chlor im Ganzen	17.480	pCt.
Davon ab Chlor als unterchlorige Säure (wirksames Chlor)	1.245	
Bleibt	16.235	pCt.
Davon ab $\frac{1}{6}$ als Chlorsäure	2.706	
Bleibt	13.529	pCt.
+	1.245	
	14.774	pCt. Chlor

als Chlormetall und unterchlorige Säure.

(Gefunden 14.95 Chlor.)

Aus Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf Barythydrat folgt also:

1) Bariumhydroxyd BaO_2H_2 nimmt kein Chlor auf. Die Chloraufnahme wird von einem vorhandenen Wasserüberschuss bedingt; je mehr Wasser um so mehr Chlor wird aufgenommen und zwar so lange, bis alles oder fast alles Bariumoxyd, welches in der dargebotenen Substanz vorhanden ist, mit Chlor gesättigt ist, wenn wir auf 1 Mol. BaO 2 Atome Chlor rechnen.

2) Durch die Einwirkung des Chlores erfolgt wahrscheinlich anfangs die Bildung eines unterchlorigsauren Salzes neben Chlormetall, das gebildete unterchlorigsaure Salz zerfällt aber sogleich in chlorsaures Salz und Chlormetall, so dass wir im erhaltenen Produkte nur verhältnissmässig kleine Mengen unterchloriger Säure aufzufinden vermögen, während fast die ganze Chlormenge im Chlormetall und chlorsauren Salze steckt, so dass wir die Reaction durch die bekannte Gleichung der Einwirkung des Chlores auf Alkalien:

$$6\,BaO + 12\,Cl = 5\,BaCl_2 + Ba(ClO_3)_2$$

ausdrücken können.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Strontianhydrat folgt demnächst.

---

93. L. Claisen und J. Shadwell: Synthese des Isatins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Kekulé's Auffassung des Isatins als inneres Anhydrid einer orthoamidirten Phenylglyoxylsäure [1]) hat bereits eine Anzahl von Chemikern zu synthetischen Versuchen zur experimentellen Begründung dieser Formel angeregt. Kekulé selbst hatte auf die Orthonitrophenylessigsäure als zweckmässigen Ausgangspunkt solcher Synthesen aufmerksam gemacht und Bedson [2]) und Wachendorff [3]) zu Versuchen zur Darstellung dieser Säure veranlasst. Indessen gelang es erst Baeyer [4]), diese Nitrosäure in grösserer Menge zu gewinnen, dieselbe zu Oxindol zu reduciren und damit dessen Constitution klarzulegen. Während Baeyer mit der Umwandlung des Amidooxindols in Isatin [5]) die Kekulé'sche Formel als erwiesen betrachtet, glaubt E. v. Sommaruga [6]) aus dem Studium der Ammoniakderivate des Isatins für dasselbe das doppelte Molekulargewicht, die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ erschliessen zu müssen.

---

[1]) Diese Berichte II, 748.
[2]) Ebendaselbst X, 530; 1657.
[3]) Liebig's Annalen 185, 261.
[4]) Diese Berichte XI, 582.
[5]) Ebendaselbst XI, 1228.
[6]) Ebendaselbst XI, 1085.

Einen anderen directeren Weg zur Synthese des Isatins hatte schon früher der Eine von uns gelegentlich seiner Untersuchungen über Säurecyanide[1]) angedeutet: Ausdehnung der dort beschriebenen Reactionen auf das Cyanid der Orthonitrobenzoësäure, Ueberführung dieses Körpers in die zugehörige Ketonsäure,

$$C_6H_4(NO_2).CO.COOH,$$

und Umwandlung der letzteren in die Amidoverbindung durch gemässigte Reduction. Die erst in jüngster Zeit begonnene, gemeinschaftliche Untersuchung hat gezeigt, dass das Endprodukt der im vorliegenden Falle überaus glatt und scharf verlaufenden Reactionen in der That mit dem Isatin indentisch, letzterem also in Uebereinstimmung mit Baeyer's Resultaten die Kekulé'sche Formel

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right>CO$$

zuzuerkennen ist.

Zur Darstellung des Orthonitrobenzoylchlorids vermischt man Orthonitrobenzoësäure[2]) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid und destillirt, nachdem die lebhafte, schon in der Kälte eintretende Reaction vorüber, das gebildete Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vacuum ab. Im Rückstande hinterbleibt das Säurechlorid als eine schwach gelb gefärbte, beim stärkeren Abkühlen krystallinisch erstarrende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit[3]).

Zur Umwandlung dieses Säurechlorids in das Cyanid genügt mehrstündiges Erhitzen mit Cyansilber — etwas mehr wie der äquivalenten Menge — im geschlossenen Rohr auf 100°. Durch Erschöpfen des Röhreninhaltes mit absolutem Aether und Verdunsten des letzteren gewinnt man das Cyanid als gelblichweisse, krystallinische Masse, welche, nach Absaugen geringer Menge anhaftenden Oeles, bereits fast rein und zur weiteren Verabeitung geeignet ist; absolut rein kann es durch Umkrystallisiren aus heissem Petroläther erhalten werden, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen, weissen, starkglänzenden, bei 54° schmelzenden Prismen abscheidet. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

---

[1]) Diese Berichte XI, 481.

[2]) Schmelzpunkt der verwandten Säure 144—145°; der chemischen Fabrik von Kahlbaum sind wir für die Darstellung von 500 g Orthonitrosäure zu Dank verpflichtet.

[3]) Auf gleichem Wege wurde auch das Chlorid der Metanitrobenzoësäure vor Kurzem hier von Richardson dargestellt; dasselbe bildet, entgegen früheren Angaben, eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, bei langsamem Abkühlen prächtig krystallisirende, bei etwa 29° schmelzende Masse, die bei vermindertem Luftdrucke ohne jegliche Zersetzung siedet.

Claisen.

	Theorie	Gefunden	
C_8	54.55	54.53	54.42
H_4	2.27	2.52	2.47
N_2 [1])	15.91	16.25	—
O_3	27.27	—	— .
	100.00		

Die Ausbeute an Cyanid ist eine befriedigende; 200 g Säure lieferten 90 bis 100 g fast reines Cyanid.

Längeres Stehen des Cyanids mit rauchender Salzsäure führt dasselbe geradezu quantitativ in das zugehörige Amid,

$$C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2,$$

über. Nach etwa zwölfstündiger Einwirkung ist die Umwandlung beendet; man verdünnt mit Wasser, filtrirt und entfernt die Salzsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser, in welchem das Amid kaum löslich ist. Das so resultirende Produkt, eine weisse, fein krystallinische Masse, ist schon nahezu rein; einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser liefert völlig reine Substanz, wie die nachfolgenden Analysen zeigen:

	Theorie	Gefunden	
C_8	49.48	49.43	49.20
H_6	3.09	3.34	3.28
N_2	14.44	—	—
O_4	32.99	—	— .
	100.00.		

Das Amid ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher nur wenig von Alkohol, Aether und kaltem Wasser, leichter von siedendem gelöst wird und sich daraus beim Erkalten in kleinen, weissen, nach einer vorläufigen Bestimmung bei 189° schmelzenden Prismen wieder abscheidet.

Auf die Darstellung der freien Säure,

$$C_6H_4(NO_2).CO.COOH,$$

haben wir vorerst Verzicht geleistet, vielmehr das Amid durch Erwärmen mit Alkalilauge gleich in orthonitrophenylglyoxylsaures Salz verwandelt. Es ist zweckmässig, hierbei allzu starke Concentration der Lösung, Ueberschuss von Alkali und längeres Erwärmen zu vermeiden, da in diesem Falle ein geringer Theil des Salzes unter Bildung bittermandelölartig riechender Produkte, vielleicht unter Abspaltung von Orhonitrobenzaldehyd, Zersetzung erleidet. Arbeitet man dagegen in verdünnten Lösungen, verwendet man abgemessene Mengen Alkali und erwärmt auf dem Wasserbade nur eben bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruches, so resultirt eine klare, kaum gelblich gefärbte Lösung, welche mit Reductionsmitteln (Natri-

[1]) Stickstoff volumetrisch bestimmt.

umamalgam, alkalischem Zinnchlorür etc.) behandelt, sich sofort unter Bildung isatinsauren Salzes rothbraun, nach wenigen Minuten wieder heller gelblich färbt.

Die Reduction dieser Salzlösung zu isatinsaurem Salz gelingt am leichtesten bei Behandlung der mit überschüssigem Alkali versetzten Flüssigkeit mit Eisenvitriol. Auch hier haben wir, da es uns nicht um den blossen Nachweis der Bildung von Isatin, sondern um möglichst scharf und glatt verlaufende Reactionen zu thun war, die Reduction quantitativ in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Amid in der genau entsprechenden Menge stark verdünnter Kalilauge gelöst, darauf nach dem Erkalten ein Ueberschuss von Alkali, und endlich die berechnete Menge Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte allmälig unter stetem Umrühren zugesetzt wurde. Unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat findet schon in der Kälte momentane Reduction statt; man filtrirt ab, neutralisirt die gelbe Lösung mit Salzsäure und verdampft auf ein geringes Volumen. Auf Zusatz überschüssiger Säure fällt dann ein reichlicher, rother Niederschlag von Isatin; der noch in Lösung befindliche Rest lässt sich durch Eindampfen zur Trockne, Erschöpfen der Salzmasse mit warmem Alkohol und Verdunsten des letzteren gewinnen. Zur Entfernung geringer Mengen anhaftenden Harzes wurde das Produkt nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die aus der intensiv rothgelben Flüssigkeit beim Erkalten sich abscheidende Krystallisation von dunkelziegelrother Farbe war in ihrem Aussehen von Indig-Isatin nicht zu unterscheiden; eine Analyse und das Studium seiner Reactionen liess jeden Zweifel an der Natur unseres Produktes schwinden.

Die Ausbeute an Isatin lässt wenig zu wünschen übrig; bei einem in kleinerem Maassstabe angestellten, allerdings sorgfältig ausgeführten quantitativen Versuche erhielten wir aus 5 g Amid gegen 3 g Isatin.

Eine eingehendere Beschreibung der im Vorhergehenden erwähnten Körper sowie den genaueren Nachweiss der Identität unseres Produktes mit dem Indig-Isatin werden wir an anderem Orte liefern. Indem wir schliesslich die von der Orthonitrobenzoësäure zum Isatin führenden Reactionen nochmals übersichtlich in Gleichungen zusammenstellen, möchten wir hervorheben, dass alle diese Reactionen bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur verlaufen und somit wohl jeden Gedanken an eine Umlagerung bei der einen oder anderen Phase ausschliessen:

1) $C_6H_4(NO_2).COOH + PCl_5 = POCl_3 + HCl$
$+ C_6H_4(NO_2).CO.Cl$
Orthonitrobenzoylchlorid.

2) $C_6H_4(NO_2).CO.Cl + AgCN = AgCl$
$+ C_6H_4(NO_2).CO.CN$
Orthonitrobenzoylcyanid.

3) $C_6H_4(NO_2).CO.CN + H_2O = C_6H_4(NO_2).CO.CONH_2$
Orthonitrophenylglyoxylsäureamid.

4) $C_6H_4(NO_2).CO.CONH_2 + KHO = NH_3$
$+ C_6H_4(NO_2).CO.COOK$
Orthonitrophenylglyoxylsaures Kalium.

5) $C_6H_4(NO_2).CO.COOK + 6H = 2H_2O$
$+ C_6H_4(NH_2).CO.COOK$
Isatinsaures Kalium.

6) $C_6H_4 \langle {NH_2 \atop CO.COOK} + HCl = KCl + H_2O$

$+ C_6H_4 \langle {NH \atop CO} \rangle CO$
Isatin.

Bonn, Februar 1879.

---

94. Th. Weyl: Spaltung von Tyrosin durch Fäulniss.
[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Institutes der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem es Hrn. E. Baumann gelungen, nachzuweisen, dass bei der Einwirkung der Bauchspeicheldrüse auf Eiweiss Phenol gebildet würde, lag es nahe, daran zu denken, dass der Bildung des Phenols aus Eiweiss die Abspaltung von Tyrosin voranginge. Das Tyrosin könnte dann im weiteren Verlaufe der Fäulniss Phenol liefern. Allein Hr. Baumann suchte nach Einwirkung von Pankreas auf Tyrosin das Phenol vergebens. Ich erhielt dasselbe, als ich den „Pankeschlamm“ auf Tyrosin bei Gegenwart von Wasser im Brütofen einwirken liess.

In einer ersten Versuchsreihe hatte die Luft freien Zutritt zur faulenden Flüssigkeit. Am fünften oder sechsten Versuchstage liess sich im Destillate der mit Schwefelsäure destillirten Flüssigkeit durch Bromwasser deutlich „Phenol“ nachweisen. Ich erhielt beispielsweise aus 1 g Tyrosin, 25 g Schlamm und 1500 g Wasserleitungswasser am sechsten, siebenten und achten Versuchstage bezüglich 0.0056, 0.0052, 0.0052 Bromniederschlag im Destillate von 50 ccm Flüssigkeit. Am zehnten Versuchstage liess sich „Phenol“ nicht mehr nachweisen. Stoffe, welche wie Fibrin und Leim die Intensität der Fäulniss steigern, erwiesen sich, falls sie in nicht zu grosser Menge den faulenden Flüssigkeiten zugesetzt wurden, ohne Einfluss auf die Menge des erhaltenen Phenols.

Es zeigte sich jedoch bald in einer zweiten Versuchsreihe, dass aus Tyrosin durch den Schlamm bei Gegenwart von Wasser eine viel

bedeutendere Menge von Phenol entsteht, wenn die faulende Flüssigkeit **vor dem Sauerstoffe der Luft geschützt** wird. So erhielt ich aus 0.25 g Tyrosin, 10 g Schlamm und 450 g Wasserleitungswasser im Destillate von 50 ccm faulender Flüssigkeit am sechsten Versuchstage 0.0274, am achten Versuchstage 0.0412 Bromniederschlag. In einem gleichzeitig angestellten Controlversuche, in welchem die Luft freien Zutritt hatte, fand ich im Destillate von 50 ccm faulender Flüssigkeit vom sechsten bis zum zehnten Versuchstage nur unwägbare Spuren eines Bromniederschlags[1]).

Das Material für die chemische Untersuchung des Körpers, welcher durch Bromwasser aus dem Destillate gefällt wird, konnte ich daher ausschliesslich den Versuchen entnehmen, welche bei Luftabschluss ausgeführt waren.

Ich destillirte die faulenden Flüssigkeiten am sechsten Versuchstage unter Zusatz von Schwefelsäure ab, neutralisirte das Destillat mit Soda und schüttelte es mit Aether aus. Der Aether wurde bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt, da sich der extrahirte Körper schon beim Siedepunkte des Aethers theilweise verflüchtigt.

Ein Theil des Destillationsrückstandes wurde mit Kali vorsichtig geschmolzen. Ich erhielt Paroxybenzoësäure und durfte aus diesem Befunde schliessen, dass der aus Tyrosin entstandene Körper C_6H_5OH nicht sein konnte.

Der Rest des Rückstandes wurde in die Sulfosäure verwandelt. In einem vorläufigen Versuche erhielt ich ein Barytsalz mit 33.87 pCt. Barium. Dies würde für kresoldisulfosaures Barium sprechen. Die mitgetheilten Versuche ergeben, dass bei der Fäulniss von Tyrosin ein in der Seitenkette substituirtes Phenol, wohl Parakresol, gebildet wird.

Ich habe noch zu erwähnen, dass der benutzte Schlamm kein Phenol enthielt und ebensowenig diesen Körper bei der Fäulniss mit Wasser aus Stoffen, die in dem Schlamme enthalten waren, bildete.

Es scheint, dass die erhaltenen Resultate eine directe Anwendung auf den Organismus zulassen. Hr. L. **Brieger** sah bekanntlich[2]) nach Fütterung mit grossen Mengen von Tyrosin beim Menschen eine nicht unbeträchtliche Vermehrung der Phenolschwefelsäure des Harns auftreten. Zweifelsohne handelte es sich in seinen Versuchen um das Auftreten desselben „Phenols", welches mir der Schlamm aus dem Tyrosin abspaltete.

[1]) Niemals habe ich in den Versuchen — weder bei Luftzutritt noch bei Luftabschluss — Indol nachzuweisen vermocht.

[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie II, 241.

95. Watson Smith: Bestimmung der Dampfdichten der drei isomeren Dinaphthyle.

(Eingegangen am 27. Februar.)

Ich habe früher eine Methode angegeben, nach welcher es möglich ist alle drei Dinaphtyle zu isoliren. (Diese Berichte X, 1272.) Da die Ausbeute an dem bei 147° schmelzenden Dinaphthyl verhältnissmässig so gering war, dass es unmöglich erschien, die Substanz in vollkommen reinem und weissem Zustand zu gewinnen, so habe ich mich der Darstellungsmethode von Lossen bedient um mir mehr dieses Dinaphthyls zu verschaffen und habe die zwei nach verschiedenen Methoden gewonnenen Substanzen, in möglichst gleichem Grade der Reinheit, verglichen. Es wurde so gefunden, dass das Dinaphthyl von Lossen (resp. das $\alpha\alpha$-Isomere) so lange es nur schwach gelblich gefärbt ist, wie das andere, bei 147° schmilzt. Durch Kochen mit guter Thierkohle und Umkrystallisiren, wurde die Substanz indessen in vollkommen weissen Blättchen erhalten. Nun schmolz dieselbe bei 154°. Offenbar sind die zwei Körper vollkommen identisch. Ich habe mich für die Dampfdichtebestimmungen der ausgezeichneten neuen Methode von Victor Meyer bedient, die letzthin von ihm beschrieben wurde. (Diese Berichte XI, 2253.) Da die Substanzen sehr hoch sieden (das $\beta\beta$-Isomere weit über 440°, $\alpha\alpha$- etwas unter 440° und $\alpha\beta$- noch weiter unter 440°), so habe ich bei diesen Bestimmungen das erhitzte Bleibad benutzt. Ich habe es auch nothwendig gefunden, die Bestimmungen in einer Atmosphäre von Stickstoff auszuführen, da alle drei Dinaphthyle sich in Gegenwart der hocherhitzten Luft etwas zersetzen. Die auf diese Weise ausgeführten Versuche lieferten die folgenden Zahlen:

Dinaphthyl $\alpha\alpha$ (Schmelzp. = 154°). Versuch I: $S = 0.15075$. $t = 13°$. $B = 718.3$. $V = 15.2$ ccm. Gefunden = 8.64. Versuch II: $S = 0.1375$. $t = 13.5$. $B = 718.3$. $V = 13.8$ ccm. Gefunden = 8.70.

Dinaphthyl $\beta\beta$ (Schmelzp. = 187°). Versuch I: $S = 0.16175$. $t = 14°$. $B = 718.3$. $V = 16.2$ ccm. Gefunden = 8.73.

Dinaphthyl $\alpha\beta$ (Schmelzp. = 76°). Versuch I: $S = 0.1575$. $t = 15°$. $B = 718.3$. $V = 15.7$ ccm. Gefunden 8.81. Versuch II: $S = 0.14125$. $t = 15°$. $B = 718.3$. $V = 14.2$ ccm. Gefunden = 8.74. Berechnet für $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ \vdots \\ C_{10}H_7 \end{matrix}$ = 8.77.

Die gebrauchten Buchstaben bedeuten:

S = das Gewicht der Substanz,

t = Temperatur des Zimmers resp. des Wassers im Cylinder,

B = den auf 0° reducirten Barometerstand,

V = das gemessene Luftvolumen.

Schliesslich erlaube ich mir Herrn Carl Meyer meinen besten Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir in den oben erwähnten Versuchen geleistet hat.

Universitätslaboratorium, Zürich, Februar 1879.

---

96. G. Lunge: Ueber die Existenz des Salpetrigsäureanhydrids im Dampfzustande.

(Eingegangen am 1. März.)

Im Verfolge meiner früheren Untersuchungen über salpetrige Säure (diese Berichte XI, 1229, 1641) habe ich eine Versuchsreihe zur Entscheidung der Frage angestellt, ob das Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, als solches im Dampfzustande existirt, oder ob, wie einige Forscher namentlich auf Grund spectroskopischer Beobachtungen angenommen haben, dasselbe beim Verdampfen sofort und vollständig in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt, wonach also die Verbindung N_2O_3 nur in flüssigem Zustande existiren würde. Ich habe schon früher Gründe angegeben (d. B. XI, 1643), welche dafür sprechen, dass die letztere Annahme unrichtig ist, und ich glaube durch meine jetzigen Versuche positiv bewiesen zu haben, dass die Verbindung N_2O_3 als solche auch im Dampfzustande bei Temperaturen bis zu 150° existirt. Diese Versuche, sowie die zahlreichen Analysen, durch welche sie begleitet wurden, sollen anderweitig genauer beschrieben und hier nur die Ergebnisse derselben kurz mitgetheilt werden.

Wenn die Verbindung N_2O_3 sich in der That im Dampfzustande sofort zu 2 NO und N_2O_4 dissociirt, so wird gegenüber diesem mechanischen Gemenge Sauerstoff sich so verhalten, dass alles Stickoxyd sofort und vollständig weiter, und zwar zu N_2O_4, oxydirt wird. Wenn aber Sauerstoff diese Wirkung nicht hat, so kann nicht nur ein mechanisches Gemenge, sondern es muss eine chemische Verbindung N_2O_3 vorhanden sein. Natürlich muss aber die letztere von vorn herein möglichst rein genommen werden, und man kann daher nicht mit dem gasförmigen, auf gewöhnlichem Wege aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1.35 V. G. entwickelten Produkte, sondern nur mit möglichst reiner, flüssiger, salpetriger Säure operiren. Diese konnte zwar auch durch mehrmalige Rectification bei 0° nicht frei von Untersalpetersäure erhalten werden, da ein Theil der salpetrigen Säure sich allerdings beim Rectificiren stets dissociirt, wobei Untersalpetersäure zurückbleibt und Stickoxyd fortgeht; aber die Gegenwart von Untersalpetersäure schadete nichts, weil erstens nur das sich zuerst beim Herausnehmen der Condensationsröhren aus der Kältemischung verflüchtigende Gas benutzt wurde, welches fast reine salpetrige Säure war, und zweitens ohnehin der Strom des Gases jedesmal in zwei Zweige getheilt

wurde, von denen der eine in Schwefelsäure aufgefangen und für sich analysirt wurde, während man den anderen mit gemessenen Mengen trockener Luft mischte, durch ein bei bestimmten Temperaturen von $3\frac{1}{2}^{0}$ bis 153^{0} erhaltenes U-Rohr führte und dann gleichfalls durch Schwefelsäure absorbiren liess, welche darauf der Analyse unterworfen wurde. Da in der letzterwähnten Absorptionssäure die durch die Mischung mit Luft gebildete Untersalpetersäure sich als ein Gemenge von gleichen Molekülen Nitrosulfonsäure und Salpetersäure vorfinden musste, so konnte man leicht und sicher berechnen, wie viel von der angewendeten salpetrigen Säure dissociirt und folglich durch die Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden war, und wieviel derselben unverändert geblieben war. Controlversuche bewiesen mit Sicherheit, dass die Luft für sich beim Durchleiten durch salpetrige Schwefelsäure dieselbe durchaus nicht verändert; sowie auch, dass trockene Luft, mit Untersalpetersäure in innigste Berührung gebracht, dieselbe nicht weiter (also etwa zu Salpetersäureanhydrid) oxydirt, sondern sie völlig unverändert lässt. Die Analysen wurden ausgeführt, indem der Gesammt-Stickstoff durch die Quecksilbermethode mittelst des Nitrometers (diese Berichte XI, 438) und der zur Oxydation der Stickstoffsäuren bis zu Salpetersäure nöthige Sauerstoff durch Titriren mit Chamaeleon (diese Berichte X, 1074) ermittelt wurde.

Zur weiteren Controle der ohnehin stets mehrfach angestellten und sehr gut übereinstimmenden Stickstoffbestimmungen wurden einige solche nach der Eisenvitriolmethode (d. Ber. X, 1077) ausgeführt. In folgender Tabelle sind sämmtliche Resultate zusammengestellt, wobei der Uebersichtlichkeit wegen nicht die absoluten Procentigkeiten der Absorptionssäuren an salpetriger Säure und Untersalpetersäure angegeben, sondern diese Körper auf Moleküle berechnet und auf 100 zurückgeführt sind.

Versuchsnummer	Unvermischtes Gas; Moleküle		ccm Sauerstoff		Verhältniss	nach der Mischung mit Luft			Temperatur
	N_2O_3	N_2O_4	nöthig zu Umwandlung in N_2O_4 a	wirklich vorhanden b	$\frac{b}{a}$	Mol. N_2O_3	Mol. N_2O_4	Vom urspr. N_2O_3 ist vorhanden pCt.	
1	82	16	—	[1]) —	—	14.0	86.0	17	16°
2	100	0	45	472	10.5	8.0	92.0	8	17
3	100	0	70	126	1.8	54.3	45.7	54	15
4	90	10	138	232	1.7	63.8	36.2	71	70
5	97.8	2.2	105	315	3.0	36.6	63.4	37	61—63
6	88.7	11.3	106	126	1.2	63.8	36.2	72	$69\frac{1}{2}$
7	51.7	48.3	92	157	1.7	39.0	61.0	75	4
8	100	0	54	189	3.5	65.9	34.1	66	$3\frac{1}{2}$
9	97.7	2.3	35	163	4.7	21.2	78.8	22	$17\frac{1}{2}$
10	85	15	39.5	172	4.3	21.4	78.6	25	102—105
11	96.2	3.8	40.5	147	3.6	34.3	65.7	36	152—155

[1]) Nicht gemessen.

Am deutlichsten wird das Ergebniss, wenn man die Versuche nach den zur Mischung mit dem Gase angewendeten Sauerstoffmengen ordnet:

(Theorie = 1) Sauerstoff	1.2	1.7	1.7	1.8	3.0	3.5	3.6	4.3	4.7	10.5
Unverändertes N_2O_3	72	71	75	54	37	66	36	25	22	8 pCt.
Temperatur der Mischung	60½	70	4	15	62	3½	153	103	17½	17°

Hieraus lässt sich Folgendes schliessen:

1) Das Salpetrigsäureanhydrid wird durch Verdampfen theilweise dissociirt; jedoch eine völlige Dissociation desselben ist weder durch Vermischung mit einem ungemein grossen Luftüberschusse noch durch Anwendung höherer Temperaturen zu erreichen. In den meisten Fällen bleibt ein sehr ansehnlicher Rest, bis zu drei Vierteln, unzersetzt, welcher also im dampfförmigen Zustande als Salpetrigsäureanhydrid existiren muss, da in allen Fällen weit mehr Sauerstoff als nöthig zur völligen Oxydation bis zu Untersalpetersäure und längere Berührung mit demselben gegeben war.

2) Ein Steigen der Tendenz zur Dissociation mit wachsendem Luftüberschuss ist nicht zu verkennen, wenn auch Ausnahmen vorkommen (Vers. 8).

3) Ein Einfluss der Temperatur auf die Dissociation lässt sich nicht nachweisen; vielmehr ist bei ähnlicher Luftmenge das Dissociationsverhältniss selbst bei weit auseinander liegenden Temperaturen dasselbe.

4) Es kann folglich das Stickstofftrioxyd selbst bei Temperaturen von 150° in Dampfform bestehen, hat aber in dieser Form eine gewisse Tendenz zur Dissociation, welche durch die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) gesteigert wird, wie man von vorn herein erwarten kann.

Hr. Joh. Walter hat mich durch seine Hilfsleistung bei der Ausführung obiger Versuche zu bestem Danke verpflichtet.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Correspondenzen.

97. Ad. Kopp: Ueber die in Frankreich während des Jahres 1878 publicirten chemischen Untersuchungen.

(Uebersicht der letzten 6 Monate.)

Unorganische Chemie.

Zersetzung der Hydracide durch die Metalle. Hr. Berthelot führt den Nachweis (Compt. rend. LXXXVII, 619), dass alle Metalle mit Ausnahme des Goldes, Platins und wahrscheinlich auch des

Palladiums die Chlorwasserstoffsäure in ihre Bestandtheile zersetzen. Mit einiger Schwierigkeit lässt sich dieser Nachweis für das Quecksilber führen, da dieses die Chlorwasserstoffsäure bei hoher Temperatur zwar zersetzt, indessen auch das gebildete Quecksilberchlorid sich bei dieser Temperatur bereits dissociirt. Silber wirkt bei 500—550° wegen der Unbeständigkeit des Chlorsilbers nur unvollständig auf Chlorwasserstoffsäure ein. Leichter als die Chlorwasserstoffsäure wird Schwefelwasserstoff durch Kupfer bei 500°, durch Silber und Quecksilber bei 550° zersetzt. Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure zerfallen weit leichter durch Einwirkung der Metalle in ihre Bestandtheile, als die eben angeführten Hydracide.

Dissociation der Schwefelmetalle. Die HH. Ph. de Clermont und J. Frommel (Compt. rend. LXXXVII, 330) besprechen im Allgemeinen die Zersetzung der Schwefelmetalle unter Bildung von Hydratwasser bei Gegenwart von Wasser und weisen speciell auf das eigenthümliche Verhalten des Schwefelarsens hin. Die Zersetzung des Schwefelarsens wird sehr bald durch die während der Action sich bildende arsenige Säure gestört, indem letztere wahrscheinlich ein Oxysulfid bildet. Durch Versuche wird nun nachgewiesen, dass dieser störende Einfluss der glasigen Modification der arsenigen Säure zuzuschreiben ist; die krystallisirte Säure verhindert die Zersetzung nicht. Der Versuch, diese störende Wirkung der arsenigen Säure durch Zusatz von Magnesia zu paralysiren, misslang, da sich neben löslicher sulfarsenigsaurer Magnesia, $Mg_3(AsS_3)_2$, auch unlösliche saure arsenigsaure Magnesia, $MgHAsO_3$, bildet. Da, wie Büchner gezeigt hat, die arsenige Säure im Magen in Schwefelarsen umgewandelt wird, so ist die Anwendung der Magnesia als Gegengift bei Arsenvergiftungen, im höchsten Grade verwerflich; denn die Gefahr wird dadurch noch vergrössert, weil sich ein assimilirbares Salz bildet.

Darstellung einer Reihe von Sulfaten durch Fällen mit concentrirter Schwefelsäure. Hr. Etard (Compt. rend. LXXXVII, 602) hat auf diese Weise drei Reihen von Salzen dargestellt, welche nach folgenden Formeln zusammengesetzt sind:

1) $M_2(SO_4)_3$, $M'SO_4$, $2H_2SO_4$ mit oder ohne Krystallwasser,
2) $M_2(SO_4)_3$, $2M'SO_4$, H_2SO_4 mit oder ohne Krystallwasser,
3) $(MSO_4, M'SO_4)_2$ H_2SO_4.

Eines dieser Salze, das rosenrothe Eisenoxydoxydulsulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $2H_2SO_4$, findet sich zuweilen am Boden von Platingefässen, die zum Concentriren von Schwefelsäure benutzt sind. Zu seiner Darstellung werden aequivalente Mengen von Ferro- und Ferrisulfat in soviel Schwefelsäure gelöst, als zu ihrer Lösung nöthig ist, dann ein Ueberschuss an Schwefelsäure hinzugefügt und die Flüssigkeit auf 200° erhitzt. Auf diese Weise wurden folgende Doppelsalze dargestellt, die den beiden ersten Formeln entsprechen:

$Cr_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $2H_2SO_4 + 3H_2O$
$Fe_2(SO_4)_3$, $NiSO_4$, $2H_2SO_4$
$Cr_2(SO_4)_3$, $2FeSO_4$, $H_2SO_4 + 2H_2O$
$Cr_2(SO_4)_3$, $2CuSO_4$, H_2SO_4
$Al_2(SO_4)_3$, $2FeSO_4$, H_2SO_4.

Alle diese Salze sind in Wasser unlöslich und werden durch dasselbe allmählig zersetzt. Die der dritten Formel entsprechenden gemischten Protosulfate werden erhalten, indem man sie aus einer concentrirten Lösung der entsprechenden Sulfate durch einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure ausfällt. Es sind:

$(NiSO_4, ZnSO_4)_2$, H_2SO_4; $(FeSO_4, ZnSO_4)_2$, H_2SO_4;
$(CuSO_4, CoSO_4)_2$, H_2SO_4; $(FeSO_4, CoSO_4)_2$, H_2SO_4.

Einwirkung der Hydracide auf Quecksilbersulfat. (Compt. rend. LXXXVII, 794). Nach Berzelius soll Salzsäuregas Quecksilbersulfat in Quecksilberchlorid unter Freiwerden von Schwefelsäure umwandeln. Hr. Ditte stellte Versuche in diesem Sinne an und wies nach, dass sich eine Doppelverbindung von der Formel $HgSO_4$, HCl bildet, wenn man Quecksilbersulfat in einem Salzsäurestrom schwach erhitzt. Diese Verbindung, die sich unter Wärmeentwicklung bildet, lässt sich schmelzen und ohne Zersetzung in schneeweissen Nadeln sublimiren. Derselbe Körper entsteht, wenn man eine Lösung von Quecksilbersulfat in concentrirter Salzsäure eindampft, oder wenn Quecksilberchlorid mit Schwefelsäuremonohydrat schwach erhitzt wird, wobei die Masse sich verdickt, während weisse Nadeln der Verbindung sublimiren. Eine entsprechende Bromwasserstoffverbindung wurde ebenfalls dargestellt.

Ueber Kobaltcyankalium und einige Derivate desselben von Hrn. A. Descamps (Compt. rend. LXXXVII, 1039). Werden Lösungen von Cyankalium und Kobaltchlorid von der Temperatur 0° mit einander gemischt, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von Kobaltcyanid. Der mit Eiswasser gewaschene Niederschlag wird in einer Cyankaliumlösung von 0° gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit schiessen in dieser Lösung Krystallblättchen von amethystblauer Farbe an, welche dem Kobaltcyanid angehören. Das Kobaltcyanid zersetzt sich leicht an der Luft unter Röthung. Aufbewahren lässt es sich am Besten in Alkohol von 95 pCt. Mit Bleiacetat bildet diese Verbindung das Kobaltocyanblei; mit Chlorkobalt bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag, der Kobaltcyankalium-Kobalt enthält.

Ueber einige dem Chromeisenstein analoge Verbindungen von Hrn. Rissler (Bullet. soc. chim. 30, 110). Auf analoge Weise wie früher Hr. Gerber Chromite von Calcium, Barium u. a. durch Einwirkung der wasserfreien Chloride dieser Metalle auf Kaliumbichromat erhielt, stellte Hr. Rissler mittelst Kalium-

permanganats Manganite von der allgemeinen Formel $Mn_5O_{11}M$ dar. Die Operation besteht darin, dass ein Gemenge von Kaliumpermanganat und einem wasserfreien Metallchlorid in einem Tiegel zur Rothgluth erhitzt und die Schmelze mit kochendem Wasser ausgezogen wird, wobei die Manganite zurückbleiben. Es wurden auf diese Weise Manganite von Calcium, Barium, Strontium und Blei erhalten.

Ueber die Ultramarine verschiedener Metalle von den HH. de Forcrand und Ballin (Bullet. soc. chim. 30, 112). Die Untersuchungen der HH. Unger und Heumann über Silberultramarin, nach welchen Ersterer ein grünes Pulver, Letzterer beim Erhitzen von blauem Ultramarin mit einer concentrirten, wässrigen Silbernitratlösung auf 120° ein gelbes Ultramarin von 46.63 pCt. Silbergehalt erhielt, sind neuerdings von den obengenannten Chemikern bestätigt worden. Wird das Silberultramarin mit einer gesättigten Chlornatriumlösung gekocht oder auf 120° erhitzt, so wird ein blaues Ultramarin zum Theil regenerirt, welches noch ein Viertel seines früheren Silbergehalts enthält. Erhitzt man das Silberultramarin mit trockenem Chlornatrium in geschlossenen Röhren auf eine höhere Temperatur, so kann demselben der ganze Silbergehalt entzogen werden. Das auf diese Weise regenerirte Ultramarin ist zwar noch blau, hat aber sein früheres Ansehen durch Verlust an Schwefel eingebüsst. Durch Erhitzen des Silberultramarins mit den Chloriden des Natriums, Bariums, Zinks oder Magnesiums können verschiedene Ultramarinsorten erhalten werden.

Ueber einige wolframsaure Salze von Hrn. J. Lefort (Compt. rend. LXXXVII, 748). Neutrale wolframsaure Thonerde $Al_2O_3(WO_3)_3 + 8H_2O$ wird als Niederschlag erhalten, wenn man Lösungen von Alaun und wolframsaurem Natron mischt; sie ist in 1500 Theilen Wasser von 15° löslich. Das saure Salz erhält man ebenfalls als weissen Niederschlag, wenn man concentrirte, wässrige Lösungen von Alaun und Natriumbiwolframat vermischt; es hat die Zusammensetzung $Al_2O_3(WO_3)_4 + 9H_2O$ und ist in 400 Theilen Wasser von 15° löslich.

Basisch wolframsaures Eisenoxyd, $(Fe_2O_3)_2(WO_3)_3 + 6H_2O$, wird als gelber Niederschlag durch Fällen von Eisenacetat mit neutralem Natriumwolframat erhalten; es ist in 300 Theilen Wasser löslich.

Einfach basisch wolframsaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3(WO_3)_2 + 4H_2O$, entsteht durch Fällen des Eisenacetats mit Natriumbiwolframat als braungelber Niederschlag.

Nach derselben Methode wurden basische und neutrale wolframsaure Salze von Uran, Chrom, Antimon und Wismuth dargestellt.

Ueber die weite Verbreitung von Cer, Lanthan und Didym von Hrn. Cossa (Compt. rend. LXXXII, 377). Anknüpfend

an die im Jahre 1874 gemachte spectralanalytische Entdeckung des Didyms in einigen Scheelitmineralien, besonders denen von Traversella und in dem Apatit von Jumilla, berichtet Hr. Cossa über einige seiner Untersuchungen, nach welchen Cer und Lanthan in einer ganzen Anzahl anderer Apatitsorten z. B. dem Staffelit von Nassau, in Phosphoriten und Koprolithen und ferner auch in manchen Kalkverbindungen z. B. dem Marmor von Carrara und den Knochen vorkommt.

Ueber das Ytterbin, eine neue im Gadolinit enthaltene Erde von Hrn. Marignac (Compt. rend. LXXXVII, 578). Um die verschiedenen, im Gadolinit enthaltenen Erden von einander zu trennen, wurden die aus dem Mineral erhaltenen Nitrate derselben erhitzt, bis die Masse ganz dickflüssig wurde, und dann mit kochendem Wasser ausgezogen. Der hierbei ungelöst bleibende Rückstand enthält das Erbin in ziemlich erheblicher Menge. Während man sich früher damit begnügte, diese Operation so lange fortzusetzen, bis der rosenrothen Erde das Aequivalent 128—129 zukam, so wurde jetzt durch sehr vielfache Wiederholung derselben Operation mit den Rückständen ein Punkt herbeigeführt, wo die rosenrothe Farbe der Erde und die das Erbin charakterisirenden Absorptionslinien im Spectrum verschwinden, während das Aequivalent nur unbedeutend zunimmt. Der genaue Werth des letzteren liegt wahrscheinlich bei 131. Die Erde, welche Hr. Marignac früher aus dem Gadolinit isolirt hatte, besteht wahrscheinlich aus dem Gemenge zweier verschiedener Oxyde. Das eine dieser Oxyde wird durch seine rosenrothe Farbe sowie ein Absorptionsspectrum charakterisirt und wird von Hrn. Marignac als Erbin bezeichnet; das andere ist weiss, seine Salze farblos, und deren Lösungen erzeugen keine Absorptionsstreifen im Spectrum, weder im sichtbaren noch im ultravioletten Theil desselben. Dieses zweite Oxyd, das Ytterbin, wird weniger als die anderen Erden dieser Gruppe durch Säure angegriffen; in kalten Säuren ist es wenig, in heissen, concentrirten leicht löslich. Das Sulfat des Ytterbins gleicht ganz den Sulfaten des Yttriums und Erbiums und ist wahrscheinlich isomorph mit diesen. Eine nicht zu concentrirte Lösung des salzsauren Ytterbins wird durch eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron nicht gefällt.

Ueber das Philippium, ein neues Metall von Hrn. Marc Delafontaine (Compt. rend. LXXXII, 559). Dieses Metall, welches im Samarskit aufgefunden wurde, besitzt eine gelbe Farbe wie das Terbium aber ein niedrigeres Aequivalent. Das zu Ehren des Hrn. Philippe Plantamour in Genf so genannte Metall besitzt ein zwischen 90 und 95 liegendes Aequivalent. Einen Gehalt von Yttrium in der Philippiaerde zu vermindern hat keine Schwierigkeiten; dagegen ist es sehr schwer, sie vollständig davon zu befreien. Das ameisensaure

Salz der Philippiaerde krystallisirt ohne Schwierigkeit in kleinen, glänzenden, rhombischen Prismen, welche weniger löslich sind als das Yttriumformiat, welches sich nur aus syrupdicken Lösungen in warzenförmigen Massen ausscheidet. Zum Unterschiede von dem Philippiumformiat ist das Terbiumformiat wasserfrei und in 30 Theilen Wasser löslich. Während das Doppelsalz von Terbiumsulfat und Natriumsulfat in einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat kaum löslich ist, löst sich das entsprechende Doppelsalz des Philippiums leicht darin. Das Philippiumoxalat ist leichter als das Terbiumoxalat, schwerer als das Yttriumoxalat in Salpetersäure löslich. Das Philippiumnitrat färbt sich beim Schmelzen tief gelb, während die Nitrate des Yttriums und Terbiums farblos bleiben. Die Salze des Philippiums sind durch einen intensiven, ziemlich breiten, von scharfen Rändern begrenzten Absorptionsstreifen ($\lambda = 450$) im Indigblau des Spectrums charakterisirt. Im grünen Theil des Spectrums wurden zwei ziemlich schmale Linien verschiedener Intensität und im blauen Theil nahe dem Grün eine schmale Linie bemerkt.

Ein anderes neues Metall, das Decipium fand Hr. Delafontaine (Compt. rend. LXXXVI, 632) im Samarskit bald nach der Entdeckung des Philippiums. Das Decipium besitzt im Allgemeinen die Eigenschaften der im Cerit und Gadolinit vorkommenden Metalle und bildet ein Oxyd, dessen Aequivalent für die Formel DpO ungefähr 122 ist. Von seinen farblosen Salzen scheint das gut krystallisirende Acetat leichter löslich als das Acetat des Terbiums, schwerer löslich als das des Didyms zu sein. Das Doppelsalz von Decipiumsulfat und Kaliumsulfat ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat. Dem Nitrat ist ein Absorptionsspectrum von drei Linien im Indigblau eigenthümlich. Die breiteste der drei Linien entspricht der 195ten der Lecoq'schen Skala; befindet sich also zwischen den Frauenhofer'schen Linien G und H. Die beiden anderen Linien sind viel schmäler und haben keine scharf begrenzten Ränder.

Vergleichende Untersuchungen des aus Gadolinit und Samarskit einerseits und Cerit andererseits dargestellten Didyms führen Hrn. Delafontaine zu dem Schluss, dass das in dem Cerit enthaltene Didym als ein Gemenge verschiedener Körper zu betrachten sei. Die aus letzterem Mineral bereiteten Didymsalzlösungen zeigen ein reichhaltiges, durch Bänder und Linien schön charakterisirtes Absorptionsspectrum, dessen Verhältnisse von Bunsen und Lecoq de Boisbaudran mit grosser Präcision festgestellt sind. Die aus dem Samarskit erhaltene Didymnitratlösung liefert ein unvollständigeres Spectrum.

Dissociation der der Platingruppe angehörenden Metalloxyde von Hrn. St. Claire Deville (Compt. rend. LXXXVI, 441).

Das Platin unterscheidet sich von allen es begleitenden Metallen dadurch, dass es sich nicht direkt mit Sauerstoff verbindet. Rhodium, Palladium, Iridium verbinden sich beim Erhitzen mit Sauerstoff zu Oxyden, die bei stärkerer Hitze wieder zersetzt werden. Osmium und Ruthenium bilden bei sehr hoher Temperatur flüchtige Oxyde.

Hr. St. Claire Deville hat die Gesetze der Dissocation untersucht und die Tension des Iridiumoxyds bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Zahlen sind:

Temperatur	Tension der Dissociation
882.8°	5.00
1003.3°	203.27
1112°	710.69
1139°	745.00.

Bei einer Temperatur über 1139° entweicht Sauerstoff und das Iridium wird vollständig reducirt. Das Iridiumoxyd zersetzt sich an der Luft schon unter 1003.3°, bei einer Temperatur, bei welcher das metallische Iridium nicht mehr oxydirt wird.

Ueber Nitrosylverbindungen von den HH. Girard und Pabst (Bullet. soc. chim. 30, 531). Die Kammerkrystalle, deren Formel man als $\left.\begin{matrix}HO\\ONO\end{matrix}\right\}SO_4$ annimmt, werden erhalten, indem man kalte, concentrirte Schwefelsäure mit salpetriger Säure sättigt, oder durch Einleiten von schwefliger Säure in Salpetersäure, oder endlich am Besten durch Verbrennen eines Gemenges von 1 Theil Schwefel mit 2.5—3 Theilen Kaliumnitrat an feuchter Luft. Mittelst der Kammerkrystalle lassen sich sehr leicht Nitroso- oder Azoverbindungen darstellen. Wird z. B. Fluoresceïn oder Alizarin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und Kammerkrystalle zugesetzt, so findet die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen statt. Nach dieser Zeit sind die entstandenen Körper durch Wasser fällbar. Werden 2 Theile Nitrosylschwefelsäure und 3 Theile Anilin in Essigsäure oder Salzsäure gelöst, so erhält man ein Gemenge von Amidoazobenzol mit Chrysoïdin und Anilinsulfat. Besser wendet man den Körper an, der bei Destillation gleicher Theile von Kammerkrystallen und trockenem Chlornatrium entsteht. Mit Bromnatrium bildet sich bei 19° siedendes, leicht zersetzbares Nitrosylbromür. Kaliumnitrat bildet unter gleichen Umständen die bei 25—30° siedende Untersalpetersäure N_2O_4, die als salpetersaures Nitrosyl, $NO_2 . ONO$, aufzufassen ist.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen von Hrn. Berthelot (Compt. rend. LXXXVI, 571). Die Resultate der Versuche sind:

C_2	$+ O_2$	entwickelt	+ 68.2	Wärmeeinheiten,
C_2O_2	$+ S_2$	-	— 3.6	-
H_2	$+ O$	-	+ 59.0	-
H_2	$+ S$	-	+ 7.2	-
H_2	$+ Cl_2$	-	+ 44.0	- .

Ueber das Brennen des Gypses von Hrn. Ed. Landrin (Compt. rend. LXXXVI, 245). Wird Gyps in Stücken und in Pulverform unter gleichen Bedingungen in einem Ofen auf 150—200° erhitzt, so zeigen beide Sorten ein sehr verschiedenes Verhalten gegen Wasser. Während der Gyps in Stücken schon in 5 Minuten erhärtet, so gebraucht der pulverförmige 20 Minuten. Bis zur Rothgluth erhitzter Gyps verbindet sich mit vielem Wasser nicht mehr; mit wenig Wasser, etwa 33 pCt., wird er nach 10—12 Stunden sehr hart.

Analytische Chemie.

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure im Wasser schlägt Hr. Houzeau (Compt. rend. LXXXVI, 109) an Stelle der Levol'schen (Seifenlösung) vor. Diese Methode besteht darin, dass von einer Normallösung von 30.5 g Chlorbarium per Liter Wasser aus einem Tropfenzähler einzelne Tropfen, deren Chlorbariumwerth vorher bestimmt ist, zu 10 ccm des zu untersuchenden Wassers gesetzt werden, bis eine Trübung entsteht. Die Flüssigkeit wird nun vom Niederschlage abfiltrirt und wieder mit einem Tropfen der Normallösung zum Filtrat hinzugesetzt und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis ein Tropfen der Normallösung keine Trübung mehr zeigt.

Organische Chemie.

Ueber einige Kohlenwasserstoffe, welche als Nebenprodukte beim Raffiniren des Petroleums in Pensylvanien erhalten wurden von den HH. L. Prunier und R. David (Compt. rend. LXXXVI, 991). Das zu diesen Untersuchungen dienende Rohmaterial, welches auf der Ausstellung zu Philadelphia 1876 unter dem Namen „New product“ von Hrn. Dr. Tweddle ausgestellt war, bildet einen krystallinischen, grünen Körper vom specifischen Gewicht 1.3, welcher bei 190—240° siedet. Durch Einwirkung von Brom und Schwefelsäure wurde die Menge des in diesem Körper enthaltenen, bei 70—85° schmelzenden Paraffins approximativ zu 5—15 pCt. bestimmt. Mittelst Pikrinsäure und Dinitroanthracen, sowie durch Bestimmung von Schmelzpunkten und Siedepunkten wurde die Gegenwart von Anthracen, Reten, Phenanthren und Chrysen nachgewiesen. Die Resultate der Verbrennung liessen auf Anwesenheit von Körpern mit 88—96 pCt. Kohlenstoffgehalt schliessen.

Ueber rechtsdrehenden Amylalkohol von Hrn. Le Bel (Compt. rend. LXXXVI, 213). Um aus dem Amylalkohol des Handels,

welcher in 10 cm dicker Schicht das polarisirte Licht von — 1° bis — 2° dreht, den activen und inactiven Amylalkohol zu trennen, unterwarf er ihn der fractionirten Destillation im Vacuum in dem von ihm und Henninger angegebenen Apparate. Von den ersten Fractionen, die gesammelt wurden, bis ihre Ablenkung — 3° betrug, besassen die Produkte mit dem niedrigsten Siedepunkt ein Drehungsvermögen von — 17°; sie enthalten den activen Alkohol. Hr. Le Bel ist der Ansicht, dass man durch 3—4 Fractionirungen mit einem Apparat von 20—24 Plateaux den inactiven Alkohol abscheiden könne. Dieses hat eine gewisse technische Bedeutung insofern, als der inactive Alkohol eine Valeriansäure liefert, die identisch ist mit der aus der Baldrianwurzel etc. dargestellten. Die Salze der aus dem activen Amylalkohol dargestellten Valeriansäure lassen sich bekanntlich nicht krystallisiren, ein Uebelstand, der sich namentlich bei der Bereitung des valeriansauren Chinins fühlbar macht. — Nach einer früheren Angabe glaubte Hr. Le Bel aus dem activen Alkohol durch Behandlung mit Natrium einen inactiven dargestellt zu haben; es war dieses indess wahrscheinlich ein Gemisch gleicher Theile rechts und links drehenden Alkohols. Zur Trennung der beiden optisch entgegengesetzten Alkohole wurden die drei von Hrn. Pasteur für die Trennung der Weinsäuren angegebenen Methoden in Anwendung gebracht, von denen die beiden ersteren Methoden (Aussuchen der Krystalle mit hemiedrischen Flächen, Darstellung charakteristischer Salze und Verbindungen) ohne Erfolg blieben. Unter Einfluss eines Pilzes dagegen entstand ein rechts drehender Alkohol, der in 22 cm dicker Schicht das Licht um 2.28° ablenkte.

Ueber die Anwesenheit des Isopropylalkohols, des normalen Butylalkohols und des secundären Amylalkohols in den Fuselölen von Hrn. Rabateau (Compt. rend. LXXXVI, 500). Als mittlere Werthe für die Produkte, welche in einem Fuselöl enthalten waren, wurden gefunden

Name der Produkte	Siedepunkt	Gehalt pro Liter in Cubiccentimetern
Isopropylalkohol	85°	150
Propylalkohol	97°	30
Gewöhnl. Butylalkohol	109°	50
Normaler Butylalkohol	107°	65
Methylpropylcarbinol	120°	60
Gewöhnl. Amylalkohol	128—132°	275
Produkte, welche Amylalkohol zurückhalten	über 132°	170
Wasser	—	125
Gemenge von Aldehyd, Essigsäureaethyläther und Aethylalkohol .	—	75
		1000 cc.

Einwirkung von Trimethylamin auf Schwefelkohlenstoff (Compt. rend. LXXXVI, 1040) von Hrn. Blennard. Wird Trimethylamin in ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Alkohol geleitet, so scheiden sich beim Erkalten feine, weisse Nadeln von carbaminsaurem Trimethylamin, $N(CH_3)_3(CS_2)_2$, ab, welche bei 125° schmelzen und in verdünntem Alkohol und Chloroform leicht, in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether schwer löslich sind. Durch concentrirte Säuren werden sie zersetzt, mit verdünnten bilden sie Salze.

Ueber Trichloracetal von Hrn. Byasson (Compt. rend. LXXXVI, 26). Durch Einleiten von Chlor in Alkohol von 75 pCt. wurde aus 500 l Alkohol 1 l Trichloracetal erhalten. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche bei 97° siedet und das specifische Gewicht 1.288 besitzt. Ein Liter Wasser löst 5 g davon auf; in den anderen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Bei 200° liefert es Zersetzungsprodukte, unter denen sich Chloral befindet. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet es wasserfreies Chloral.

Einfluss der Wärme auf Aldol von Hrn. Wurtz (Compt. rend. LXXXVI, 45). Wird Aldol, besonders unreines oder wasserhaltiges, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120—140° erhitzt, so bildet die Flüssigkeit in der Röhre zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere aus Crotonaldehyd bestehende. Reines Aldol (die beste Methode der Reinigung ist seine Umwandlung in Paraldol, indem man polymerisirtes Aldol aus Alkohol umkrystallisirt und dieses dann in weingeistiger Lösung verdunsten lässt) oder Paraldol können ohne bemerkbare Bildung von Crotonaldehyd auf 170—180° erhitzt werden. Bei der Destillation geht bei 250—300°, im Vacuum bei 170° eine Substanz über, welche die Zusammensetzung des Aldols besitzt und aus Dialdol besteht.

Ueber Diallylen, einen neuen, ungesättigten Kohlenwasserstoff von Hrn. L. Henry (Compt. rend. LXXXVI, 171). Fünffach Chlorphosphor wirkt sehr energisch auf Allylketon ein unter Bildung von Allylmethylchloracetal, $C_3H_5 . CH_2Cl_2 . CH_3$, einer farblosen Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche bei 150° unter Zersetzung siedet und in Wasser unlöslich ist. Vier Fünftel der Einwirkungsprodukte bestehen aus Chlordiallyl, $C_3H_5 . C_3H_4Cl$, einer farblosen Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und bei 120° siedet. Das Chlordiallyl geht mit Brom ein Additionsprodukt $C_3H_5Br_2 . C_3H_4ClBr_2$ ein, eine dicke Flüssigkeit, die, in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischem Kali auf 100° erhitzt, einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_8 bildet. Dieser Kohlenwasserstoff ist das Diallylen, eine leichte, farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei 70° siedet und bei 18° das specifische Gewicht 0.85 hat. Mit Schwefelsäure verbindet es sich leicht unter theilweiser

Polymerisation; mit Brom bildet es zuerst Tetrabromür und schliesslich Hexabromür $C_6H_8Br_6$.

Ueber die Constitution des Diallyls von demselben (Bullet. soc. chim. 30, 50). Hr. Henry bringt Belege für die Richtigkeit der von Hrn. Sorokin (diese Ber. XI, 1257) für das Diallyl aufgestellten und von der gewöhnlichen Annahme

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$$

abweichenden Formel bei. Bei der Oxydation des Diallyls mittelst Kaliumbichromat in der Kälte oder besser unter Erhitzen bildet sich nur eine geringe Menge von Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure, während die Oxydation mit Salpetersäure gar keine Essigsäure liefert. Dieses verschiedene Verhalten ist der Einwirkung der Schwefelsäure zuzuschreiben, indem die Gruppe

$$CH_2 = CH - \text{ in } CH_3 - CH(OH)$$

umgewandelt wird. Nach dieser Annahme liefert das Diallyl das secundäre Glycol

$$CH_3 . CHOH . CH_2 - CH_2 . CHOH , CH_3$$

oder wahrscheinlicher dessen Anhydrid

$$\begin{array}{c} CH_3 . CH . CH_2 \\ \vdots \\ O \\ \vdots \\ CH_3 . CH . CH_2, \end{array}$$

welches durch Oxydation Essigsäure bildet. Aus dem Diallyl erhielt Hr. Henry das Dipropargyl, $C_6H_6(C_2H_3)_2$.

Eine Modification der Bereitungsweise des Allylbromürs von Hrn. Grosheintz (Bull. soc. chim. 30, 98) besteht darin, dass man Allylalkohol tropfenweise in ein bis zur Entwickelung von Bromwasserstoffsäure erhitztes Gemisch von Bromkalium und mit ihrem Volumen an Wasser verdünnter Schwefelsäure einfliessen lässt, wobei das Bromür überdestillirt. Gereinigt wird es durch Waschen mit alkalischem Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium.

Ueber eine Bildungsweise des Glycids. Hr. Hanriot (Bullet. soc. chim. 30, 531) erhielt durch Behandlung von Monochlorhydrin mit Kalihydrat Glycid neben Chlorkalium und Wasser; indessen verbindet sich das Glycid wieder mit dem Wasser zu Glycerin. Barythydrat und Silberoxyd lieferten bessere Resultate; es wurde so eine bei 157° siedende Flüssigkeit erhalten.

Ueber das Aethoxacetonitril von den HH. Tscherniak und Norton (Compt. rend. LXXXVI, 28). Während ein Versuch der Wasserabspaltung vom Glycolamid kein Resultat lieferte, gelang dieses bei dem Aethylglycolamid. Letzteres wird aus Chloressigäther, der nach der Methode des Hrn. L. Henry bereitet ist, und der berechneten Menge Ammoniakflüssigkeit erhalten, welches Gemisch man mehrere

Tage sich selbst überlässt. Von dem so erhaltenen, getrockneten Glycolamid, welches bei 225° siedet, werden 2 Theile mit 3 Theilen Phosphorsäureanhydrid destillirt, wobei Aethoxacetonitril,

$$C_2H_5O.CH_2CN,$$

überdestillirt. Es ist eine farblose, bei 132—134° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und das specifische Gewicht 0.909 bei 20° hat.

Neue Darstellungsmethode des Glycolsäureaethyläthers von denselben (Compt. rend. LXXXVI, 30). Das Glycolid besitzt alle Eigenschaften eines zweiatomigen Säureanhydrids; mit Aethylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt, bildet es den Glycolsäureaethyläther.

$$C_2H_2O_2 + C_2H_6O = CH_2OH.COOC_2H_5.$$

Aus dem Inhalt der Röhren wird der bei 155° siedende Aether mittelst einer Lösung von kohlensaurem Kali abgeschieden.

Einwirkung des Chlorkohlensäureaethyläthers auf einige sauerstoffhaltige Halogenderivate der Fettreihe von Hrn. Oneill Kelly (Bullet. soc. chim. 30, 488). Der Verfasser hat diese Arbeit bereits in diesen Berichten (XI, 1697 und 2220) veröffentlicht.

Ueber die normale Aethyloxybuttersäure und deren Derivate von Hrn. Duvillier (Compt. rend. LXXXVI, 931). Der Aethyloxybuttersäuremethyläther entsteht durch Erhitzen einer Mischung von Aethyloxybuttersäure, Methylalkohol und Jodmethyl auf 100°. Die farblose Flüssigkeit siedet bei 156—158° und ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether und Methylalkohol leicht löslich. Das Aethyloxybutyramid, $C_2H_5CHOC_2H_5.CONH_2$, entsteht durch Erhitzen von Aethyloxybuttersäureäther mit seinem dreifachen Volumen concentrirter, alkoholischer Ammoniaklösung auf 100°. Das in Wasser gelöste und filtrirte Produkt hinterlässt beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure tafelförmige Krystalle, die bei 68° schmelzen.

Darstellungsmethode der inactiven Aepfelsäure von Hrn. Jungfleisch (Bullet. soc. chim. 30, 147). Aepfelsäure, mit etwas Wasser versetzt und auf 180° erhitzt, verwandelt sich in Fumarsäure, welche ihrerseits mit einem grossen Ueberschuss an Wasser auf 150° erhitzt in die inactive Aepfelsäure übergeht.

Synthese von Harnsäurederivaten der Alloxangruppe (Alloxan, Uramil, Murexid u. s. w.) von Hrn. Grimaux (Bullet. soc. chim. 30, 1; Compt. rend. LXXXVI, 752). Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ein Gemenge von Tartronsäure und Harnstoff entsteht ein Harnsäurederivat derselben. Ein Gemenge von Malonsäure, Harnstoff und einem Ueberschuss an Phosphoroxychlorid bildet, auf 150° erhitzt, eine gelbe Masse, die aus zwei amorphen Substanzen besteht, welche in Wasser wenig löslich sind und Con-

densationsprodukte des Malonylharnstoffs zu sein scheinen. Sie lassen sich leicht in Alloxantin umwandeln, wenn man sie in Salpetersäure löst und in diese Lösung so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis Barytwasser einen violetten Niederschlag erzeugt. Die filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten im Vacuum Krystalle von Alloxantin aus. Löst man diese in Wasser, so entsteht auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche die Haut purpurroth färbt; Cyankalium und Ammoniak erzeugen einen krystallinischen Niederschlag von Oxaluramil. Die zum Kochen erhitzte und mit Salmiak versetzte Lösung giebt beim Erkalten einen reichlichen Niederschlag von feinen, fast unlöslichen Krystallen des Uramils. Wird das Uramil mit Wasser und Silberoxyd erhitzt, so entsteht eine purpurrothe Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten Prismen von Murexid sich ausscheiden, die im durchfallenden Lichte roth, im reflectirten grün erscheinen.

Ueber die Natur der inactiven Glycose in dem rohen Rohrzucker und der Melasse von Hrn. Gayon (Compt. rend. LXXXVI, 407). Nach Hrn. Pasteur kann die Bierhefe den Zucker vor seinem Uebergang in Gährung invertiren. Wird nämlich reiner *Mucor circinelloides* einer Flüssigkeit zugesetzt, welche Rohrzucker und ein Gemenge von Glycose und Levulose in solchen Verhältnissen enthält, dass die Rotation bei der saccharimetrischen Probe lediglich durch den Rohrzucker bedingt wird, so gewahrt man ein allmäliges Abnehmen des Rotationsvermögens bis zu einem gewissen Grade, dem dann wiederum ein Wachsen bis zum ursprünglichen Werthe folgt. Bei der Gährung des invertirten Zuckers wird zuerst die Glycose und erst später die Levulose zerstört. Hr. Gayon setzte an inactiver Glycose reiche Rohrzuckerlösungen und Melasse der Einwirkung des Mucor aus und bemerkte ein progressives Abnehmen des Rotationsvermögens bis zu einem Minimalwerth, dem dann allmählige Zunahme des Werthes bis zu seiner ursprünglichen Grösse folgte, indem der invertirende Zucker verschwand. Demnach wird also die inactive Glycose in einen rechts und einen links drehenden Zucker gespalten.

Die Ursachen der Inversion des Rohrzuckers und der Zersetzung der Glycose sind von Hrn. Durin untersucht worden (Compt. rend. LXXXVI, 754). Drei Factoren sind es, welche die partielle Umwandlung des Rohrzuckers in Glycose bedingen, nämlich Temperatur, Beschaffenheit des Wassers und der Luft. Diese Factoren bedingen nun auch die weitere Zersetzung der gebildeten Glycose und ändern theilweise ihre optischen Eigenschaften, indem sich Säuren bilden, welche die Inversion des Rohrzuckers beschleunigen. Werden reine Zuckerlösungen und solche, welche 2, 3, 8 bis 60 pCt. Glycose enthalten, 30—40 Stunden lang auf einer Temperatur von 70—75° erhalten, während die Alkalinität durch einen Zusatz von ein Tausend-

stel Kalihydrat bewahrt wird, so findet keinerlei Zersetzung oder Umwandlung des Zuckers in Glycose statt. Wird diese Temperatur der Lösungen aber 75—114 Stunden beibehalten, so verschwindet die Alkalinität; die Lösungen werden sauer, und Inversion tritt ein. Die optische Activität der Glycoselösungen ist vermindert und ihre alkoholische Gährung geht langsamer und unvollständiger vor sich.

Das Verhalten des Rübensaftes gegen Salze starker Säuren unter Einfluss des Lichts wurde von Hrn. Pellet untersucht (Compt. rend. LXXXVI, 562) und gefunden, dass er diese Salze reducirt. Kohlensäure wird indessen nicht verändert. Es sind dies Eigenschaften des Rübensaftes, welche man früher allein dem Chlorophyll beilegte.

Diepinsäure wird von Hrn. Maumené (Bullet. soc. chim. 30, 99) eine Säure genannt, welche durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Zucker entsteht und die Zusammensetzung $C_2H_4O_4$ besitzt. Das direct erhaltene Kaliumsalz krystallisirt in Prismen und reducirt Metalllösungen. Diese neue Säure bildet sich viel leichter als zwei andere von demselben Chemiker aus dem Zucker erhaltene Säuren, die Triepinsäure $C_3H_6O_5$ und die Hexepinsäure $C_6H_{12}O_8$.

Die Untersuchungen der verschiedenen Inulinsorten sind neuerdings von den HH. Lescoeur und Morell wieder aufgenommen worden (Compt. rend. LXXXVI, 216). Dem aus *Helianthus tuberosus* und *Inula helenium* bereiteten Inulin wurden von Ferrouillat und Savigny in ihren letzten einschlägigen Arbeiten (Compt. rend. No. 68, 1571) verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften zugeschrieben. Im Hinblick hierauf wurde von den obengenannten Autoren Inulin verschiedener Abstammung mit vorzüglicher Sorgfalt bereitet und in allen Eigenschaften als identisch befunden. Für das Drehungsvermögen stellten sich von der gewöhnlichen Annahme abweichende Werthe heraus, nämlich für:

Inulin aus	*Inula helenium* . .	$\alpha_0 = -36.56^0$
- -	*Helianthus tuberosus* .	$\alpha_0 = -36.57^0$
- -	*Leontodon taraxacum*	$\alpha_0 = -36.18^0$.

Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink auf Methylalkohol von den HH. Le Bel und Greene (Compt. rend. No. LXXXVI, 260). Die Art der Operation ist dieselbe, welche schon früher bei gleicher Behandlung des Butylalkohols von denselben Autoren beschrieben ist. Der Methylalkohol lieferte Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und einen krystallisirten Körper, der sich als Hexamethylbenzol herausstellte.

Derselben Behandlung wurde Aceton von Hrn. Greene unterworfen (Compt. rend. LXXXVI, 930). Neben einer ziemlich erheblichen Quantität Hexamethylbenzol bildeten sich ungesättigte

Kohlenwasserstoffe, welche in Brom aufgefangen und rectificirt Aethylenbromür und Propylenbromür ergaben.

Durch Einwirkung von Chlormethyl auf ein Gemenge von salzsaurem Anilin und Chloraluminium wurden von den HH. Friedel und Crafts (Bullet. soc. chim. LXXXVI, 531) kleine Mengen einer Base erhalten, die einen höheren Siedepunkt als Anilin hat und die Eigenschaften des Orthotoluidins besitzt.

Dieselben (Bullet. soc. chim. 30, 146) ersetzten das Aluminiumchlorid durch Zinkchlorid, Kobaltchlorür, Eisenchlorid, Eisenchlorür und Zirkoniumchlorid und fanden das Verhalten dieser Chloride ähnlich dem des Aluminiumchlorids. Die Energie der Reaction kommt nur bei dem Zirkonchlorid derjenigen des Aluminiumchlorids gleich, während die anderen Chloride schwächer wirken.

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Butyrylchlorür und Benzol erhielt Hr. Partier (Bullet. soc. chim. 30, 146) eine zwischen 220° und 230° siedende Flüssigkeit, die bedeutende Menge von Propylphenylketon enthielt.

Ueber Oxydation einiger aromatischer Verbindungen von Hrn. H. Etard (Compt. rend. LXXXVI, 989). Wird Chlorchromsäure tropfenweise zu erwärmtem Bromtoluol gesetzt, so bildet sich Parabrombenzoësäure unter Entwickelung von Salzsäure. Obgleich das angewandte Bromtoluol aus einem Gemisch der drei isomeren Modificationen bestand, so schien doch nur die Paraverbindung in Action zu treten.

Anethol in Schwefelkohlenstoff mit Chlorchromsäure behandelt bildet Anisaldehyd. Cymol giebt mit Chlorchromsäure eine durch Wasser zersetzbare Verbindung $C_{10}H_{14}(CrO_2Cl_2)_2$. Diese liefert durch Destillation mit kohlensaurem Natron Isocuminaldehyd.

Einwirkung der Benzoësäure auf Leucin von Hrn. A. Destrem (Bullet. soc. chim. 30, 481). Durch Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° entstehen zwei Körper. Der erstere, das Leucinimid, $C_6H_{11}NO$, ist in Aether unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Der zweite Körper, der seiner Zusammensetzung $C_6H_{12}.C_7H_5O.NO_2$ nach mit einem höheren Homologen der Hippursäure übereinstimmt, ist in Aether löslich und wird aus dieser Lösung durch genaue Neutralisation mit kohlensaurem Natron und Zersetzen des Salzes mit Salzsäure erhalten.

Destillation von Cholsäure über Zinkstaub von Demselben (Compt. rend. LXXXVI, 880). Diese Behandlungsweise der Cholsäure lässt einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{24}H_{22}$ resultiren. Durch Oxydation der Chlosäure mit Kaliumpermanganat bildet sich neben Oxalsäure und Buttersäure u. A. auch eine Säure von der Formel $C_{24}H_{36}O_{15}$, die im Vacuum getrocknet eine in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche, glasartige Masse

bildet. In alkoholischer Lösung mit trocknem Salzsäuregas behandelt bildet sie einen Aether.

Das Cyclamin, aus dem Safte von *Cyclamea europaeum* als amorphe Masse erhalten, coagulirt nach Hrn. de Luca in wässriger Lösung und spaltet sich in dieser Lösung, mehrere Monate sich selbst überlassen, in Glucose und Mannit.

Strychnin wurde von den HH. Gall und Etard (Compt. rend. LXXXVI, 362) mit seinem zehnfachen Gewicht an kalt gesättigter Barytwasserlösung 40 Stunden auf 135—140° erhitzt. Nach Abscheidung des Baryts durch Kohlensäure und Filtriren der kochenden Flüssigkeit krystallisirten in Salzsäure leicht, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche, weisse Nadeln von Dihydrostrychnin, $C_{21}H_{26}N_2O_4$. Aus der Mutterlauge lassen sich noch gelbe Prismen von Trihydrostrychnin, $C_{21}H_{28}N_2O_5$, gewinnen. Beide Körper zersetzen sich leicht in Lösungen, beide reduciren Silbersalze und werden durch Bromwasser oder Goldchlorid violett gefärbt. Die weinsauren Salze bilden schöne Krystalle.

Zusammensetzung der Milch des *Brosimum Galactodendron* von Hrn. Boussingault (Compt. rend. LXXXVI, 277). Der Saft, welcher durch Einschnitte in die Rinde von *Brosimum Galactodendron*, eines in Venezuela wachsenden Baumes, erhalten wird, enthält gleich der thierischen Milch eine Fettsubstanz, eine Zuckerart, Caseïn, Albumin und Phosphate. Der Fettkörper hat grosse Aehnlichkeit mit Bienenwachs, schmilzt bei 50°, ist zum Theil verseifbar und leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Die procentige Zusammensetzung der Milch ist sehr verschieden.

Ueber ein Jodderivat des Camphers von Hrn. Al. Haller (Compt. rend. LXXX, 695). Durch Erwärmen eines Gemenges von Jodcyan und Natriumborneol in benzoliger Lösung wurden Krystalle erhalten, welche die Zusammensetzung eines Jodderivats des Camphers besitzen und sich nach der Gleichung bilden:

$$JCN + C_{10}H_{15}NaO = C_{10}H_{15}OJ + NaCN.$$

Ueber eine Cyanverbindung des Camphers von Demselben Compt. rend. LXXXVI, 843). Diese wird durch Einwirkung des Cyangases auf mit Natrium behandelten Campher erhalten. Das mit Wasser ausgewaschene Produkt wird mit Natronlauge geschüttelt und und die alkalische Lösung durch eine Säure gefällt. Durch Krystallisation aus ätherischer Lösung erhält man schöne, weisse Prismen von der Formel $C_{10}H_{15}NO$, die in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich sind, bei 127—128° schmelzen und bei 250° sieden. Dieser Körper bildet, in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom behandelt, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}BrNO$, schöne, glänzende Krystalle, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leichter löslich sind als Cyancampher.

Der Körper $C_{11}H_{15}NO$ (Compt. rend. LXXXVI, 929) bildet beim Kochen mit concentrirter Kalilauge das Kalisalz einer Säure $C_{11}H_{18}O_4$, welche sich nach folgender Gleichung bildet:

$$C_{11}H_{15}NO + 2KHO + H_2O = C_{11}H_{16}O_4K_2 + NH_3$$

Diese Säure krystallisirt aus Aether in kleinen Warzen und ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Es ist die zweibasische Hydroxycamphonsäure.

Umwandlung des Valerylens in Terpilen von Hrn. G. Bourchardat (Compt. rend. LXXXVI, 654). Das Isopren, C_5H_8, ein Kohlenwasserstoff, der durch trockne Destillation des Kautschuks gewonnen wird, polymerisirt sich unter dem Einfluss der Wärme zu einem Körper $C_{10}H_{16}$, welcher alle Eigenschaften des Terpilens zeigt. Dieselbe Operation wurde mit anderen Kohlenwasserstoffen von der Formel C_5H_8 vorgenommen. Das mittelst Amylens aus Amylalkohol bereitete Valerylen bildete nach sechsstündigem Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre auf 250—260° eine dickflüssige Masse, aus der durch Destillation ausser etwas unpolymerisirtem Valerylen ein bei 170—180° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und ein bei 240—250° siedender Körper erhalten wurde. Der Rückstand hatte die Consistenz des Terpentins. Der bei 170—180° siedende, ölartige Körper besitzt einen reinen, citronenartigen Geruch und das specifische Gewicht 0.836 bei 15°; seine Dampfdichte ist 4.82. In der Kälte verbindet er sich mit Salzsäure zu zwei Verbindungen, von denen die eine $C_{10}H_{16}HCl$ bei 115—120°, die andere $C_{10}H_{16}(HCl)_2$ bei 125—140° siedet. Diese beiden Chlorwasserstoffsäureverbindungen liefern, mit alkoholischem Kalihydrat auf 100° erhitzt, das nämliche Produkt, einen Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_2H_2O$ und dem Siedepunkt des Terpinols. Das bei 240—250° siedende Condensationsprodukt hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$ und verbindet sich mit einem Molekül Salzsäure zu einem durch Hitze zersetzbaren Körper.

Ueber mehrere Derivate des Terpinols von Hrn. J. de Montgolfier (Compt. rend. LXXXVI, 840). Hr. Berthelot erhielt aus dem Zweifachchlorwasserstoffterpentin durch Behandeln mit Natrium als einziges Produkt das Terpinol. Die feste und flüssige Modification des Chlorwasserstoffterpentins liefern bei gleicher Behandlung mehrere Kohlenwasserstoffe, von denen der wasserstoffärmste der Formel $C_{10}H_{16}$ entspricht.

Die feste Modification des Chlorwasserstoffterpentins, die durch Natrium nicht sehr energisch angegriffen wird, liefert ein festes Produkt, welches inactives Camphen und bei 120° schmelzendes Hydrür $C_{10}H_{18}$ enthält, welches der Einwirkung der gewöhnlichen und rauchenden Schwefelsäure, sowie der Salpetersäure widersteht. Nebenbei bildet sich noch eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoffs

$C_{10}H_{17}$, einer dicken, farblosen Flüssigkeit. Das Dicamphenhydrür siedet bei 322°, hat das specifische Gewicht 0.957 bei 19°, löst sich leicht in Aether, Benzol, Toluol und 5 Theilen absoluten Alkohols, wenig in Alkohol von 95 pCt. und dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach rechts, $\alpha_D = + 21.18°$. Aus den Produkten der Behandlung des flüssigen Chlorwasserstoffterpentins mit Natrium, welche bei 155 bis 180° übergingen und das polarisirte Licht kaum beeinflussten, liess sich ein flüssiger, bei 158—165° siedender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ und dem specifischen Gewicht 0.852 bei 19° isoliren. In rauchender Schwefelsäure löst er sich unter Bildung einer Sulfosäure. — Der bei 173° und darüber siedende Antheil besteht aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher mit Chlorwasserstoffsäure eine flüssige Verbindung eingeht und mit Terebilen identisch zu sein scheint.

---

98. Ad. Kopp, aus Paris, den 25. Januar 1879.

Akademie, Sitzung vom 6. Januar 1879 (Compt. rend. 88; 1, 30).

Bildung organischer Ultramarinsorten. Hrn. Forcrand, welcher mittelst Silberultramarins schon früher die Ultramarine verschiedener Metalle hergestellt hatte, gelang es durch Erhitzen des Silberultramins mit Chlor- und Jodverbindungen von Alkoholradicalen organische Ultramarine zu erhalten. Durch fünfzig- bis sechzigstündiges Erhitzen des Silberultramarins mit einem Ueberschuss an Jodäthyl auf 180° in zugeschmolzenen Röhren, während nach je 10 bis 15 Stunden das Produkt mit Alkohol, unterschwefligsaurem Natron und Wasser gewaschen und mit einem erneuerten Zusatz von Jodäthyl weiter erhitzt wurde, war man im Stande, das Silber des Ultramarins vollständig durch Aethyl zu ersetzen. Das Aethylultramarin bildet ein graues Pulver, welches sich beim Erhitzen für sich unter Entwicklung von Schwefeläthyl schnell zersetzt und durch Erhitzen mit Chlornatrium wieder in das gewöhnliche blaue Ultramarin übergeht.

Eine neue Methode zur Trennung der Aethylamine wird von den HH. E. Duvillier und A. Buisine vorgeschlagen und besteht darin, dass man eine mit nicht überschüssigem Oxalsäureäther versetzte, wässrige Lösung der Aethylamine 24 Stunden lang auf 0° abkühlt und das ausgeschiedenene Diäthyloxamid durch Filtriren und Pressen von der Mutterlauge trennt. Aus letzterer wird durch Kochen mit Kalilauge das Aethylamin regenerirt. Das Diäthyloxamid wird, mit seinem zehnfachen Gewicht an Wasser versetzt, zum lebhaften Kochen erhitzt und bis zu einem kleinen Volum eingeengt. Beim

Erkalten schiessen Krystalle von Diäthylaminoxalat an. Bei dieser Operation bilden sich aus dem Diäthyloxamid allem Anscheine nach successive Diäthyloxaminsäure, der Aether dieser Säure und endlich das Oxalat des Diäthylamins.

Bei der Bereitung der Aethylamine und Methylamine aus den betreffenden Bromiden, Jodiden oder Salpetersäureäthern wendet man mit Vortheil alkoholische Ammoniaklösung statt der wässrigen an, da letztere immer Anlass zur Bildung einer gewissen Menge Aethyläther giebt.

Sitzung vom 13. Januar.

Ueber Ozon unter dem Einfluss des elektrischen Stromes von Hrn. Berthelot (Compt. rend. 50). Ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff bildet in geschlossenen Röhren, selbst mehrstündiger Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, auch wenn derselbe eine sehr starke Tension besitzt und in der Luft 7—8 Centimeter lange Funken erzeugt, kein Wasser.

Unter denselben Bedingungen verbindet sich der Sauerstoff unter reichlicher Ozonbildung mit Metallen, schwefliger und arseniger Säure und sogar mit Stickstoff; Wasserdampf wird indessen nicht zu Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Dahingegen verbinden sich 2 Volume Kohlenoxyd und 1 Volum Sauerstoff, die in einer Röhre über Quecksilber eingeschlossen sind. Nach zwölfstündiger Einwirkung des elektrischen Stromes fanden sich nur noch 8 pCt. Kohlenoxyd und 2 pCt. Sauerstoff vor, von welchem letzteren das Quecksilber einen Theil absorbirt hatte, während sich 5 pCt. Kohlensesquioxyd C_2O_3 gebildet hatten. Ein Theil des Kohlenoxyds bleibt selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Sauerstoff unverändert. Die Zersetzung der Kohlensäure durch den elektrischen Strom wird durch Gegenwart von Sauerstoff nicht verhindert; denn nach zwölfstündiger Thätigkeit des Stromes waren 5 pCt. der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt. Bei einem anderen Versuch, der in einem geschlossenen Rohr ohne Quecksilber angestellt wurde, waren 16 pCt. der Kohlensäure zersetzt. Der bei diesen Versuchen thätig gewesene Sauerstoff enthielt reichliche Mengen eines fraglichen Gases, welches sehr energisch auf Quecksilber und andere oxydirbare Substanzen einwirkt und durch die zur Entfernung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes dienenden Agentien zerstört wird. Dieses Gas besteht möglicherweise entweder aus ozonreichem Sauerstoff oder einem Gemisch desselben mit Ueberkohlensäure CO_3. Dies musste bislang unentschieden bleiben, da es nicht gelang, eine Reaction ausfindig zu machen, vermöge deren man diesen fraglichen Körper von einem Gemenge von Kohlensäure und Ozon zu unterscheiden vermöchte.

Thermische Werthe der Halogenäther im gasförmigen Zustande von Demselben (Compt. rend. 52).

Namen der Halogenäther	Formel	Molekulargewicht	Specifische Wärme	für die Temperatur	Werth d. Wärmeentwicklung bei der Bildung	Verdampfungswärme
Aethylenbromür . .	$C_2H_4Br_2$	188	0.183	8—95°	34.3	8.23
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	—	—	—	6.72
Amylchlorür	$C_5H_{10}HCl$	106.5	0.400	10—86°	42.6	6.00
Amylbromür	$C_5H_{10}HBr$	151	0.287	12—87°	43.3	7.30
Amyljodür	$C_5H_{10}HJ$	198	0.219	11—97°	43.4	9.40

Für das Bromäthyl war der genannte Forscher früher zu folgendem Resultat gelangt:

C_2H_4 gasförmig + Br_2 flüssig = $C_2H_4Br_2$ flüssig, entwickelt 29,3 Wärmeeinheiten.

Nach den obigen Angaben erhält man mit Hülfe der specifischen Wärmen des Aethylens, des flüssigen und gasförmigen Broms folgenden Werth:

C_2H_4 gasförmig + Br_2 gasförmig = $C_2H_4Br_2$ gasförmig, entwickelt 27.2 Wärmeeinheiten.

Ueber Harnsäurederivate der Alloxangruppe von Hrn. E. Grimaux (Compt. rend. No. 2, 85). Nach einer früheren Mittheilung des Hrn. Grimaux entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Malonsäure und Harnstoff eine gelbe Masse, welche nach einander mit Salpetersäure und Schwefelwasserstoff behandelt Alloxantin liefert. Unterdessen hat sich herausgestellt, dass das Produkt dieser Reaction aus Malonylharnstoff oder Barbitursäure und einer gelben, amorphen, in Wasser wenig löslichen Substanz besteht.

Ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid wurde zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die Masse in kochendem Wasser aufgenommen und bis auf 20° erkalten gelassen, wobei sich ein Theil der Substanz sofort in Flocken ausscheidet. Nach 24 Stunden wurde der ausgeschiedene, unreine Malonylharnstoff in 50 Theilen kochenden Alkohols gelöst, auskrystallisirt und nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper besitzt alle Eigenschaften, welche Hr. Baeyer dem Malonylharnstoff beilegt. Von Salpetersäure wird er in Dilitursäure, von Brom bei 100° in Dibrombarbitursäure verwandelt. Kaliumnitrit liefert violursaures Kali, eine Nitrosoverbindung.

Hr. Grimaux stellte noch eine Reihe dieser Gruppe angehörender Verbindungen her. Er erhielt: Thionursaures Ammoniak durch Einwirkung von Ammoniumsulfit auf Violursäure; Uramil durch Reduction

der Violursäure mit Zinnchlorür; Alloxantin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dibrombarbitursäure; eine violette Fällung aus Alloxantin mit Barytwasser; Uramil aus Alloxantin durch Salmiak; Alloxan durch Oxydation des Alloxantins mittelst verdünnter Salpetersäure, endlich Murexid durch Behandlung des Uramils mit Quecksilberoxyd.

Die gelbe, amorphe Substanz, welche als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Malonsäure und Harnstoff entsteht, ist ein Condensationsprodukt des Malonylharnstoffs. Mit Wasser und Brom auf 100° erhitzt, geht sie in Dibrommalonylharnstoff über.

Ueber die Einwirkung der Diastase, des Speichels und des Pancreassafts auf Stärke und Glycogen von den HH. Musculus und von Mering (Compt. rend. No. 2, 87). Ueber diese Arbeit wird ein ausführlicher Bericht erfolgen, sofern die Autoren nicht directe Mittheilung an diese Berichte ergehen lassen sollten.

Sitzung vom 20. Januar.

Die Construction eines neuen galvanischen Elements mit constantem Strom von Hrn. Hirand (Compt. rend. No. 3). Hr. Hirand wendet als leitende Flüssigkeit am Zinkpol Salmiaklösung, am positiven Pol Quecksilberchlorür an. Sobald der Strom geschlossen wird zersetzt sich der Salmiak unter Bildung von Chlorzink in Ammoniak und Wasserstoff, welche an den positiven Pol treten. Hier wird das Quecksilberchlorür zu Quecksilber reducirt, während das Ammoniak in Salmiak übergeht:

$$Hg_2Cl_2 + H_2 + 2NH_3 = 2Hg + 2NH_4Cl.$$

Um die Wirkung des sich dabei stets bildenden Zinkoxychlorürs aufzuheben, wird der Salmiaklösung ein Zehntel ihres Volums an Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, welche das Oxychlorür löst.

Ueber Tetrinsäure und deren Homologe von Hrn. Eug. Demarçay (Compt. rend, No. 3, 126). Die Tetrinsäure,

$$3C_4H_4O_2 + H_2O,$$

bildet beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung schön ausgebildete, trikline Krystalle; sie ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Um sie rein zu erhalten, lässt man sie aus Chloroform krystallisiren, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat. Sie schmilzt bei 189° und giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung.

Die Pentinsäure, $3C_5H_6O_2 + H_2O$, schmilzt bei 127—128° und bildet bei langsamer Verdunstung ihrer wässrigen Lösung schöne, orthorhombische Krystalle.

Die Hexinsäure, $3C_6H_8O_2 + H_2O$, aus Acetylpropylessigäther erhalten, krystallisirt in breiten, farblosen Blättern und schmilzt bei 126°.

Die Isohexinsäure, $3C_6H_8O_2 + H_2O$, aus Acetylisopropylessigäther dargestellt, krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung in orthorhombischen Prismen, welche bei 122° schmelzen.

Alle diese Säuren besitzen ziemlich gleiche, chemische Eigenschaften. Sie lassen sich unter 300° zum Theil unzersetzt destilliren, während ein Theil verkohlt. Sie bilden 3 Reihen von Salzen von folgender Zusammensetzung (A=Säure, B=Base):

$$1.\ BA_2 \qquad 2.\ B_2A_5 \qquad 3.\ BA_3.$$

Durch rauchende Salpetersäure werden sie in Nitroverbindungen, durch Chlor und Brom in flüssige Additionsprodukte verwandelt. Phosphorpentachlorid liefert unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von Phosphoroxychlorid ölige Chlorprodukte von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}Cl_2O$. Das Chlorprodukt $C_4H_4Cl_2O$ hat ein specifisches Gewicht von 1.471 bei 10°, einen Siedepunkt von 171° bis 172°, ist unlöslich in Wasser und besitzt einen aromatischen Geruch. Es addirt sich mit Chlor zu $C_4H_4Cl_4O$, welches bei 48° schmilzt, und mit Brom zu $C_4H_4Cl_2Br_2O$, welches bei 67° schmilzt. Beide Körper krystallisiren gut.

$C_5H_6Cl_2O$ siedet bei 189—192° unzersetzt.

Alle angeführten Säuren werden durch Kalilauge bei 150° in Ameisensäure oder Essigsäure und Propionsäure zersetzt nach dem Schema:

$$C_nH_{2n-4}O_2 + 2H_2O = C_3H_6O_2 + C_{n-3}H_{2n-6}O_2.$$

Société chimique de Paris.

Sitzung vom 6. December 1878 (Bullet, soc. chim. Tom. 31, Heft 1).

Diphenylpropylen (Bullet. soc. chim. 31, No. 1) wurde von Hrn. Silva aus Propylenchlorür und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Dieser Kohlenwasserstoff zeigt starken Dichroismus, besitzt einen unangenehmen Geruch und siedet bei 280 bis 287°.

Die Darstellung von Isocuminaldehyd gelang Hrn. Etard durch Oxydation des aus dem Terpentinöl dargestellten Cymols mittelst Chlorchromsäure. Dieser Aldehyd enthält die normale Propylgruppe.

Untersuchung einiger Mineralwasser aus der Auvergne von Hrn. Ed. Willm. Die Resultate der Analysen der Quellen von Royat, St. Nectaire und Châtel Guyon sind im Bullet. soc. chim., No. 1, 3 angegeben.

Die Umwandlung der Stärke in Glycose wurde von Hrn. Riban in einer nach den Angaben von Mohr mit Salz versetzten, kalten Stärkelösung constatirt. Letztere wurde allmälig immer unem-

findlicher gegen Jodlösung und gab nach 3 Jahren keine Jodreaction mehr, während sie Fehling'sche Lösung stark reducirte.

Die Dichtigkeit und der Ausdehnungscoefficient des Chlormethyls für die Wärme wurde von den HH. Vincent und Delachanal mit grosser Genauigkeit bestimmt (Bullet. soc. chim. 31, No. 4). Hier mag die Angabe folgender Zahlen genügen:

Dichte	bei der Temperatur
0.95231	0°
0.92830	13.4°
0.91969	17.9°.

Einige Bemerkungen zur Arbeit der HH. E. und O. Fischer über die Constitution des Rosanilins von Hrn. Rosenstiehl (Bullet. soc. chim. 31, 13). Hr. Rosenstiehl zollt dem hohen Werth und der Wichtigkeit der Arbeit der HH. Fischer zwar seine volle Anerkennung, spricht indess sein Bedauern darüber aus, dass die Behandlung der Frage durch unzureichende Kenntnissnahme seiner früheren Mittheilungen, besonders was die Isomerie der angewandten Basen und der aus ihnen entstehenden verschiedenen Rosaniline betrifft, eine unvollständige geblieben sei.

Nach früheren Mittheilungen des Hrn. Rosenstiehl existiren drei verschiedene Rosaniline, nämlich: 1. Rosanilin α, welches aus einem Gemenge von Anilin und Paratoluidin entsteht und von den HH. Fischer Pararosanilin genannt wird. An der Bildung dieses Körpers nimmt nur ein Molekül Toluidin Antheil. 2. Rosanilin β, entsteht aus dem Orthotoluidin allein oder aus einem Gemenge desselben mit Anilin. Es ist das Orthorosanilin, welches die HH. Fischer nicht untersucht, sondern mit dem folgenden verwechselt haben, dem 3. Rosanilin $\alpha\beta$, welches sich aus einem Gemenge von Ortho- und Paratoluidin oder dieser beiden Basen mit Anilin bildet.

Die HH. Fischer untersuchten in ihrer Arbeit nur zwei Rosaniline, das aus Paratoluidin und Anilin und das aus Orthotoluidin und Anilin erhaltene; und zwar soll dieses letztere nach ihnen den grössten Theil des Fuchsins der Industrie bilden. Nun aber besteht das Fuchsin zum grössten Theile aus dem Rosanilin, welches aus den beiden isomeren Toluidinen sich bildet. Die genannten Herren arbeiteten also mit dem Rosanilin $\alpha\beta$, in dem Glauben, das Rosanilin β unter Händen zu haben. Durch Reduction erhielten sie den Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ zu dessen Bildung den Angaben des Hrn. A. W. Hofmann gemäss zwei Moleküle Toluidin und ein Molekül Anilin nöthig sind. Die beiden Toluidine sind aber nicht identisch, wie die HH. Fischer glauben, sondern bestehen aus der Ortho- und Paramodification.

Hr. Rosenstiehl erklärt sich auch mit der Ansicht nicht einverstanden, dass die Gruppe NH_2 in den verschiedenen Rosanilinen

dieselbe Stellung habe; vielmehr unterscheiden sich nach seiner Meinung die verschiedenen Rosaniline auch in dieser Beziehung.

Endlich erinnert er noch daran, dass er die Identität des Toluolroths und Rosanilins $\alpha\beta$ bewiesen hat, indem er beide Farbstoffe in Anilin und die beiden Toluidine zerlegte. Das Anilin entsteht selbst schon bei der Darstellung des Farbstoffs aus dem Orthotoluidin durch Einfluss der Oxydationsmittel.

Sitzung vom 20. December 1878 (Bullet. soc. chim., Tom. 31, Heft 2).

Bereitung des Propylens nach der Etard'schen Methode von Hrn. A. Le Bel. Auf geschmolzenes Chlorzink, welches sich in einer eisernen Quecksilberflasche befindet, lässt man Gährungspropylalkohol tropfenweise fliessen und fängt die mit verdünnter Schwefelsäure, welche Dimethyläthylen $(CH_3)_2C = CH_2$ zurückhält, gewaschenen Gase in Brom auf. Die Destillation des rohen Bromprodukts liefert ein dem angewandten Alkohol gleiches Gewicht Propylenbromür.

Die HH. Jungfleisch und Boisbaudran haben ihre Methode, das Gallium aus der Blende darzustellen, etwas modificirt. Die Blende wird verbrannt und das erhaltene Zinkoxyd in einer unzureichenden Menge Schwefelsäure gelöst. Der basische Rückstand, welcher Indium und Gallium enthält, wird in Schwefelsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat das Schwefelzink durch theilweise Neutralisation mit Natriumcarbonat gefällt. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Schwefelnatrium Indium und Gallium gleichzeitig mit Zink gefällt, während Thonerde und Eisen in Lösung bleiben, welche nicht sauer werden darf, was an der dunklen Färbung des Niederschlags zu erkennen ist und verhütet werden muss.

Löslichkeit der Salicylsäure und Benzoësäure bei verschiedenen Temperaturen von Hrn. Edm. Bourgoin (Bullet. soc. chim. 31, 53).

Von den Resultaten der Untersuchung seien hier nur folgende Zahlen angeführt:

1000 Th. Wasser von	4°	lösen	1.608	Salicylsäure	1.823	Benzoësäure
- - - - -	10	-	1.929	-	2.068	-
- - - - -	26	-	3.355	-	—	-
- - - - -	40	-	—	-	5.551	-
- - - - -	50	-	8.012	-	7.719	-
- - - - -	80	-	32.550	-	27.250	-
- - - - -	100	-	79.250	-	58.750	- .

Ueber das Laurent'sche Carminapht von Hrn. Ant. Guyard.

Laurent erhielt diesen Körper durch Behandlung von naphtalinschwefliger Säure mit Kaliumbichromat oder Chromsäure. Hr. Guyard

giebt folgende Vorschrift: 128 g Naphtalin werden in der zur Lösung nöthigen Menge Eisessig gelöst und zu dieser Lösung unter schwachem Erwärmen eine Lösung von 600 g Chromsäure in Eisessig portionsweise zugesetzt. Nachdem der Zusatz von Chromsäure beendet ist, wird die Reaction durch Kochen der Flüssigkeit unterstützt. Aus der zuerst mit einem kaustischen oder kohlensauren Alkali gesättigten, dann angesäuerten Flüssigkeit scheidet sich das Carminapht in rothen oder braunen Flocken ab. Das gefällte Chromoxyd hält viel Substanz zurück, welche man durch Auflösen des Niederschlages in Salzsäure gewinnen kann. Nach Hrn. Guyard existiren zwei Modificationen des Carminaphts, eine rothbraune, in Alkalien löslichere und eine lebhafter rothe, weniger lösliche. Wird zur Oxydation eine grössere Menge Chromsäure als angegeben verwendet, so wird das Carminapht zerstört. Dieser sehr beständige Farbstoff färbt Wolle und Seide ohne Beize, liefert aber keine schönen Nüancen.

Ueber Oxydation des Diallyls und des daraus entstehenden Hexylalkohols von Hrn. Sorokin (Bullet. soc. chim. 31, 72). Jodallyl, mit etwas ameisensaurem Aethyläther versetzt, wirkt schon in der Kälte auf Zink ein. Das entstandene Diallyl siedet bei 59—61°.

In den Produkten der Oxydation des Diallyls durch 12 Theile Kaliumbichromat, 16 Theile Schwefelsäure und 120 Theile Wasser konnte Hr. Sorokin keine Ameisensäure, die nach Hrn. L. Henry entstehen soll, nachweisen, sondern nur Essigsäure und Kohlensäure. Die Angabe des Hrn. Henry bestätigt sich für die durch Salpetersäure entstehenden Oxydationsprodukte, welche Ameisensäure aber keine Essigsäure enthalten.

Das Diallylhydrat oder Hexylglycol wurde nach der Wurtz'schen Methode dargestellt und hatte den Siedepunkt 219—220°; Wurtz giebt 212—215° an. Bei der Oxydation dieses Glycols bildet sich Essigsäure.

Diese Versuche genügen nicht, um die Constitution des Diallyls zu erklären.

---

99. H. Schiff, aus Turin, den 24. Februar 1879.

Das Nitrosothymol aus Campher wurde von E. Paternò und F. Canzoneri (Gazz. chim.) in gelblichen, gegen 153° schmelzenden Prismen erhalten, welche nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydirt, geht es in Nitrocamphothymol,

$$C_{10}H_{12}\begin{cases} OH \\ NO_2 \end{cases},$$

über; gelbliche, kaum in Wasser lösliche, bei 77—78° schmelzende

Nadeln. Durch Reduction mit Zinnchlorür wurde, nach dem Eindampfen der vom Zinnsulfür abfiltrirten Lösung, das salzsaure Amidocamphothymol,

$$C_{10}H_{12}\begin{cases}OH\\NH_2, HCl\end{cases},$$

in röthlichen Nadeln erhalten, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind und sich gegen 250° ohne Schmelzung zersetzten. Die mit Ammoniak abgeschiedene, leicht veränderliche Base schmilzt gegen 304°.

G. Mazzara (Gazz. chim.) hat das Benzylcymol,

$$C_6H_3 . CH_2 . C_3H_7 . C_7H_7,$$

erhalten, indem er Campbocymol bei Gegenwart von Zinkpulver mit Benzylchlorür behandelte. Es ist eine farblose, schwach aromatisch riechende, bei 296° siedende, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit, welche 0.987 bei 0° wiegt und auch bei starker Kälte nicht krystallisirt. Mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, geht das Benzylcymol in eine Disulfosäure über, deren Bariumsalz die Zusammensetzung

$$C_{17}H_{18}(SO_3)_2Ba + 4\tfrac{1}{2}H_2O$$

zeigt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuremischung entsteht eine bei 266° schmelzende, krystallisirbare Säure, welche noch nicht näher untersucht wurde.

E. Paternò und P. Spica (Gazz. chim.) geben einige nähere Angaben über Darstellung von Cymol aus Cuminalkohol. Im Bariumsalz der hieraus dargestellten Sulfosäure fanden sie, in Uebereinstimmung mit Krauts Angabe, 3 Mol. Wasser. Das entsprechende Kaliumsalz ergab bei der Kalischmelze ein bei 233° siedendes Thymol, dessen Nitroso- und Nitroderivat in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Derivaten des Camphothymols übereinstimmen. — Das Cumothymol, mit Natrium und Kohlensäure behandelt, führte zu zwei Carbonsäuren, deren eine bei 139—140°, die andere bei 92° schmilzt und welche beide die violette Eisenreaction geben. Camphothymol führte dagegen bei gleicher Behandlung zu einer bei 149—150° schmelzenden Säure, während gleichzeitig eine geringe Menge einer unter 100° schmelzenden Verbindung erhalten wurde. Beide Säuren scheinen von der von Kekulé aus Carvacrol erhaltenen und bei 134° schmelzenden Säure, sowie auch von der Thymotinsäure Naquet's verschieden zu sein. Die Autoren setzen ihre Arbeiten über die isomeren Thymole und ihre Derivate fort.

Zur Werthbestimmung des rohen Weinsteins zieht F. Dotto-Scribani (Gazz. chim.) denselben mit verdünnter Salzsäure aus, fällt aus der Lösung mittelst Kalkmilch Calciumtartrat und berechnet aus diesem die entsprechende Menge von Weinsäure. Derselbe bestimmt die Salpetersäure im eingedickten Citronensaft durch Sättigen mit

Barytwasser, Filtration vom ausgeschiedenen Bariumcitrat und Wägung des in Lösung befindlichen Bariumnitrats in Form der entsprechenden Menge von Sulfat.

A. Piccini (*Rivista scientifico-industriale*) hat ein früher (diese Ber. VII, S. 1641) von ihm beschriebenes Aräometer mit arbiträrer Scala und mit oberständigem Napf dahin abgeändert, dass er den letzteren in ein kleines, leicht abnehmbares Piknometer umwandelte. Er bespricht dessen Anwendung in besonderen Fällen und giebt eine Anzahl von mit flüssigen und festen Körpern ausgeführten Bestimmungen, welche übrigens in der zweiten Decimale mehr oder weniger von einander abweichen.

In einer Controverse zwischen Robinet (Compt. rend. 84, p. 1321) und Marty (das. 85 p. 97) über Nachweisung von Salicylsäure, giebt der Letztere an, dass ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure die bekannte Eisenreaction verhindert. Damit im Widerspruch war mir bekannt, dass mittelst der Eisenreaction eine Lösung von Sulfosalicylsäure oder Nitrosalicylsäure recht wohl von einer blossen Lösung von Salicylsäure in Schwefelsäure oder Salpetersäure unterschieden werden kann. (Ann. Chem. 163, p. 222.) Ich habe deshalb S. Pagliani (Gazz. chim.) veranlasst, festzustellen, unter welchen Verhältnissen und in welchen Mengen die einzelnen Mineralsäuren die Eisenreaction der Salicylsäure verhindern können. Zu diesem Zwecke hat Pagliani titrirte Lösungen von Salicylsäure, Eisenchlorür, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure angewandt und hat bestimmt, welche Mengen der drei letzteren Säuren nöthig sind, um bei gegebenen Mengen von Salicylsäure und von Eisenchlorid die Reaction zu verhindern. Es ist hierauf der Verdünnungsgrad der Lösung von Einfluss, aber unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Reaction verhindert, wenn auf 1 Th. Salicylsäure etwa 400 Th. Schwefelsäure oder etwa 385 Th. Salpetersäure oder etwa 36 Th. Salzsäure vorhanden waren. Essigsäure wirkt bei noch viel geringerer Menge. Die betreffende Mittheilung erlaubt keinen kürzeren Auszug, und ich hebe nur noch hervor, dass Pagliani die von Robinet zur Nachweisung der Salicylsäure im Urin empfohlene Methode, entgegen den Angaben Marty's, vollkommen anwendbar gefunden hat.

S. Pagliani (Gazz. chim.) hat durch Erhitzen von Harnstoff mit Naphtylamin und mit salzsaurem Naphtylamin Naphtylharnstoffe dargestellt und dieselben mit den früher von Delbos, Zinin und H. Schiff in anderer Weise erhaltenen Verbindungen verglichen. Die durch Erhitzen von Harnstoff mit Naphtylamin auf 120^0 erhaltene Masse giebt an kochendes Wasser kaum etwas ab. Siedender Alkohol entzieht Dinaphtylharnstoff, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren in farblosen, sehr kleinen Nadeln erhalten wurde und sich mit der früher von Delbos und von Zinin aus Naphtylaminoxalat

dargestellten Verbindung identisch zeigte. Er schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wird Harnstoff mit salzsaurem Naphtylamin auf 150—160° erhitzt, so entsteht, neben Dinaphtylharnstoff, auch eine nambafte Menge von Mononaphtylharnstoff, welcher durch mit sehr wenig Salzsäure angesäuertes Wasser ausgezogen werden konnte; er krystallisirt beim Erkalten der Lösung in glänzenden Nadeln und Blättern. Er konnte mit einem Originalpräparat des von H. Schiff (1856) aus Cyansäure und Naphtylamin dargestellten Naphtylharnstoffs verglichen werden und scheint mit demselben identisch zu sein. Naphtylharnstoff zersetzt sich bei längerem Erwärmen der wässrigen Lösung, indem gefärbte Substanzen entstehen. Rascher zersetzt er sich durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure. Er erleidet auch Zersetzung bei 250° ohne vorher zu schmelzen. — Der Dinaphtylharnstoff giebt beim Erwärmen mit Kalilauge nur Naphtylamin, aber kein Ammoniak. Diese Reaction, sowie die Entstehung aus Dinaphtyloxamid, sprechen unzweifelhaft dafür, dass ein Naphtyl an je eines der beiden Stickstoffatome gebunden ist.

Das erste Heft 1879 der Gazz. chim. bringt eine ausführlichere Mittheilung von H. Schiff über Digallussäure, worin die bereits in diesen Berichten (XII, 33) im Auszug mitgetheilten Beobachtungen eingehender behandelt werden.

In demselben Heft befindet sich eine zweite Abhandlung von E. Pollacci über die Gährungserscheinungen des gegypsten Mostes und über die Bestandtheile des daraus erzeugten Weines. (Vgl. diese Berichte XI, 2033.)

---

100. R. Gerstl, aus London, den 27. Februar.

Aus der Königlichen Gesellschaft, 23. Januar: J. B. Hannay, „Das Mikrorheometer". Verfasser resumirt die Arbeiten verschiedener Chemiker und Physiker[1]) über das Verhältniss zwischen chemischer Zusammensetzung einer Flüssigkeit und der Schnelligkeit, mit welcher dieselbe durch Capillarröhren fliesst, und versucht nachzuweisen, weshalb die einzelnen Forscher kein bedeutendes Resultat zu Tage gefördert hätten. Da für das in Rede stehende Phänomen — Durchgang von Flüssigkeiten durch Capillarröhren — kein allgemein angenommener Name existirte, so schlägt Verfasser dafür „Mikrorheosis" vor und für das zur Bestimmung dieser Erscheinung dienende Instrument die Benennung „Mikrorheometer". Der Verfasser benützte wässerige Lösungen einfacher Mineralsalze. Wo immer thunlich, hat er die Salze in den verschiedenen Lösungen nach Aequivalenten zunehmen

[1]) Poiseuille. Ann. Chim. et Phys. [3] VII, 50. — Graham, Phil. Trans. 1861, 373. — Guerout, Compt. rend. LXXIX, 1201; LXXXI, 1025.

lassen; wo dies wegen zu geringen Löslichkeitsgrades nicht anging, da wurde stets die Wirkung der in Lösung gegangenen Menge bestimmt, und es fand sich in allen Fällen, dass der Effect mit der Quantität des gelösten Salzes in gerader Proportion stand. Aus seinen Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse. a) Die Schnelligkeit des Durchflusses ist unabhängig von den sogenannten mechanischen Eigenheiten, wie der Krystallform, dem spec. Gewichte, dem Löslichkeitsgrade u. s. w., hängt aber innig zusammen mit der Masse der das Salz bildenden Elemente und dem Betrage der Energie, das zu dessen Bildung erfordert worden. Jedes Element hat in dieser Beziehung seinen eigenen Werth, den es in allen seinen Verbindungen beibehält. So haben z. B. alle Kalium- und Natriumsalze derselben Säuren eine constante Differenz. Ebenso hat jedes Base- und Säureradical einen in allen Combinationen gleichbleibenden Werth. b) Die Schnelligkeit der Mikrorheosis nimmt mit dem Verbindungswerthe eines Elementes zu; Kalium steht diesbezüglich höher als Natrium, Barium als Strontium, Strontium als Calcium u. s. w. c) Die Mikrorheosis variirt mit der Energie der Verbindung; Nitrate nehmen die höchste Stelle ein, Chloride folgen, und unterhalb dieser kommen die Sulfate, die in der That erschöpfte Verbindungen sind.

Der Verfasser meint, dass dieses die Grundverhältnisse zwischen Verbindungsgewicht und Energie in einem chemischen Processe an's Licht bringende Instrument wohl eine wichtige Rolle in der chemischen Physik spielen dürfte, da mittelst desselben nicht nur die Menge der in einer Reaction entwickelten Energie bestimmt werden kann, sondern auch die Masse der in Verbindung getretenen Elemente, mit anderen Worten, es liefert die chemischen Aequivalente der Elemente.

30. Januar: G. F. Rodwell und H. M. Elder, „Ueber die Wirkung von Hitze auf Quecksilberjodid." Einer der Verfasser hatte vor einiger Zeit gefunden, dass die Ausdehnung von Jodsilber eine höchst abnormale ist. Quecksilberjodid zeigte das folgende Verhalten:

	Volum	Spec. Gew.
Flüssig bei 200°	1.1191147	5.286
Fest - -	1.0190453	6.179
Gelbe, prismatische Form bei 126°	1.0115378	6.225
Rothe, octaëdrische - - -	1.0043337	6.276
- - - - 0°	1.0009000	6.297.

Quecksilberjodid besitzt demnach einen Ausdehnungscoëfficienten von 0.0000344706 für je 1° zwischen 0° und 126°; es erleidet sodann eine plötzliche Ausdehnung von 0.00720407 beim Uebergang von der octaëdrischen zur prismatischen Form, während es sich zwischen 126° und dem Siedepunkte (200°) unter dem noch höheren Coëfficienten von 0.0001002953 für 1° ausdehnt.

R. Angus Smith, „Absorption von Gasen durch Holzkohle". Vor vielen Jahren machte der Verfasser auf einer Versammlung der Brit. Assoc. eine vorläufige Mittheilung über die Menge verschiedener Gase, die von Holzkohle absorbirt wird, und sprach die Vermuthung aus, dass die Absorptionsvolumina der Gase ganze Zahlen wären, dass die Wechselwirkung zwischen Kohle und Gas auf der Grenzlinie zwischen Physik und Chemie stünde, und dass chemische Phänomene eine Erweiterung der physikalischen wären. Die Zahlen für die absorbirten Gasvolumina, die Verfasser damals angab, zeigten ein merkwürdiges Verhältniss untereinander; doch hielt er es für besser den endgültigen Schlussfolgerungen eine erneute Untersuchung vorangehen zu lassen. Es ist erwähnenswerth, dass die Resultate des Verfassers von Graham, der die Experimente wiederholt hatte, bestätigt wurden.

Die wiederholten Versuche haben Folgendes mit aller Sicherheit ergeben. Wird das Volum des absorbirten Wasserstoffs als Einheit genommen, so ist jenes von Sauerstoff 8. Nach Gewicht ausgedrückt wird, da Sauerstoff 16 mal schwerer ist als Wasserstoff, $8 \times 16 = 128$ mehr Sauerstoff dem Gewicht nach als Wasserstoff absorbirt. Allein diese Zahl ist das Quadrat des spec. Gewichtes vom Sauerstoff getheilt durch 2, oder das Produkt vom Atom- und specifischen Gewicht getheilt durch 2.

Ein ähnliches Verhalten ward beim Stickstoff erwartet, allein in Folge der Schwierigkeit, allen Stickstoff aus der Kohle fortzuschaffen, fällt die Absorptionszahl 4.52 ein wenig zu klein aus; dieselbe sollte 4.66 sein. Angenommen dies sei das rechte Gewicht des absorbirten Stickstoffs, so hat man $14 \times 4.76 = 65.3$, oder $\frac{14^2}{3}$, Sauerstoff ist divalent, Stickstoff trivalent. Für Kohlensäure wird 484, d. h. 22^2 erhalten. Aus der Reihe der älteren Versuche sind die folgenden überraschenden Verhältnisse anzuführen:

CO . . .	6	Volumina	
CO_2 . .	$6 + 16$	-	$= 22$
CH_4 . .	$6 + 4$	-	$= 10$
NO . . .	$8 + 4.66$ [1])	-	$= 12.66.$

Verfasser glaubt, der Gegenstand sei für eingehendere Untersuchungen reif. Ohne gegenwärtig in seinen Speculationen zu weit gehen zu wollen, glaubt er annehmen zu dürfen, dass das Resultat des Quadrirens der chemischen Atomzahlen und der Division des Quadrates durch gewisse, den einzelnen Gasen eigenthümliche Zahlen, ein neues, grösseres Molekül andeute. Oder es ist möglich, dass das freie Gas ein grösseres Molekül hat, und dass dieses sich, in

[1]) Stickstoff = 4.9.

chemische Verbindung eingehend, spaltet. Die Existenz grösserer Moleküle dürfte uns die organischen Verbindungen und alle jene Fälle, wo die chemische Verbindung eine nur ganz schwache ist, begreiflich machen.

Aus der Chemischen Gesellschaft, 20. Februar: J. H. Gladstone und A. Tribe, „Untersuchungen über die Wirkung von Stoffen in nascirendem und occludirtem Zustande. — Wasserstoff." Frühere Versuche [1]) haben ergeben, dass diese beiden bisher als verschieden angesehene Zustände einander sehr nahe stehen, wenn nicht gar identisch sind, dass in der That die Thätigkeit des sogenannten nascirenden Wasserstoffs nichts weiter sei als die Folgen von dessen inniger Vereinigung mit den Metallen, welche zur Freimachung des Elementes benutzt werden. Um diesen Schluss eingehender zu prüfen, haben die Verfasser nascirenden Wasserstoff auf Salpeter- und Schwefelsäure einwirken lassen. Sie entschieden sich für elektrolytischen, in der Säure selbst erzeugten Wasserstoff. Es war schon lange bekannt [2]), dass bei der Elektrolyse sehr starker Salpetersäure kein Wasserstoff frei wird, sondern Salpetrigsäure und später im Gange der Zersetzung scheinbar auch Stickoxyd; dass hingegen beim Verdünnen der Säure mit der gleichen oder einer grösseren Menge Wasser nichts anderes als Wasserstoff auftritt.

Wenn nun die Oxydation des Wasserstoffs in der Elektrolyse starker Salpetersäure darauf beruht, dass derselbe in occludirtem Zustande sich befindet, so würde die Reduction der Säure insofern von ihrer eigenen Stärke abhängen, als hierdurch die Entladung der mit Wasserstoff chargirten Elektrode begünstigt würde. Es folgt hieraus, dass bei einer gegebenen Concentration der Säure, die Menge des frei gewordenen Wasserstoffs ein gewisses Verhältniss zur Schnelligkeit der Zersetzung besitzen sollte; denn fände die Entbindung des Gases langsamer statt als dessen Occlusion, oder wenigstens nicht schneller, so sollte kein Wasserstoff aus der Flüssigkeit entweichen; wäre aber die Bildung des Wasserstoffs rascher als dessen Absorption durch die Platinelektrode, so müsste etwas Gas frei werden. Die jüngsten Versuche der Verfasser bestätigen diese Ansicht. Sie bedienten sich in ihren Experimenten desjenigen Apparates, den Hofmann zur Illustration der Volumzusammensetzung des Wassers beschrieben hat. Die einzelnen Versuche dauerten in allen Fällen so lange, bis dieselbe Menge (35 ccm) Sauerstoff sich an der Anode angesammelt hatte. Hier folgen die Resultate:

[1]) Diese Berichte XI, 1265.

[2]) Faraday, Journ. Pharm. 4. XIII, 266—270.

Grove Zelle	Stärke der Säure	Dauer des Experiments in Minuten	Negativer Pol: Reduct. in ccm von Sauerst.	Negativer Pol: Freier Wasserst. in ccm	Negativer Pol: Dem freigemachten NH_3 äquiv. H
1	1 [68.2 pCt.]	180	31.5	0	0
2	-	55	28.4	-	-
4	-	22	28.8	-	-
8	-	10	29.4	-	-
1	1 : 1	215	30.6	-	-
2	-	42	29.0	2	-
4	-	19	24.2	9	-
8	-	8	16.8	22	Spur
2	1 : 2	61	17.0	30	2
4	-	18	0.5	65.7	0
8	-	8	0.3	68.7	-

Wie hieraus ersichtlich, fanden die Verfasser ihre Vermuthung bestätigt. Die folgende Erscheinung verdient besondere Hervorhebung. Im zweiten, dritten und vierten Versuche mit der 1 : 1 Säure hörte die Entwickelung des Wasserstoffes nach drei Minuten plötzlich und gänzlich auf; im ersten Versuche mit der 1 : 2 Säure in 40 Minuten. Diese nur im Anfange stattfindende Entbindung von Wasserstoff ist bereits von Bourgoin und später von Schönbein beobachtet worden; Letzterer schrieb sie einem eigenthümlichen Zustande der Platinelelektrode zu. Die Verfasser setzen sie auf Rechnung der auftretenden Salpetrigsäure. Ein Gemisch wässeriger Lösungen von Kalinitrat und Kalinitrit erleidet gleichzeitige Zersetzung durch das Kupfer-Zink-Paar[1]). Die vorstehend erwähnten Versuche zeigen, dass dies auch mit ihren Wasserstoff-Analogen stattfindet, und zwar oxydirt das Gemisch besser als Salpetersäure für sich.

Um die Wirkung des occludirten Wasserstoffs zu studiren, hatte man vor Allem reines Platin darzustellen. Ein Platinsalz wurde durch ein alkalisches Formiat niedergeschlagen, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, mit concentrirter Salpetersäure ausgekocht und wieder gewaschen und getrocknet. So bereitetes und gereinigtes Platin erwies sich ohne alle Wirkung auf Salpetersäure. Es wurde durch Erwärmen auf 100° und Abkühlenlassen in Wasserstoff mit diesem Gase beladen.

In einem Probeversuch, in welchem reine Salpetersäure von 68 pCt. auf etwa 30 g des wasserstoffbeladenen Metalles getröpfelt wurde, entwickelte sich eine so heftige Reaction, dass das Platin rothglühend ward. Einige hierauf folgende quantitative Versuche zeigten

[1]) Diese Berichte XI, 400.

unwiderleglich, dass Wasserstoff in Verbindung mit einem Metalle, das von Salpetersäure nicht angegriffen wird, leicht oxydirt wird. Die Frage, ob dies auch dann der Fall wäre, wenn das betreffende Metall der Säure nicht widerstehen könnte, suchten die Verfasser durch Substitution von Palladium für Platin zu entscheiden. Ungefähr 18 ccm von 1 : 1 Säure wurden rasch auf 2.5 g Palladium, das mit 120 ccm Wasserstoff imprägnirt war, gegossen. Das Metall löste sich vollständig, wenngleich etwas langsam, und ohne dass eine Spur von Gas frei wurde.

Bei ähnlicher Behandlung von durch wiederholte Destillation gereinigter Schwefelsäure von 98.2 pCt. Gehalt mit elektrolytischem Wasserstoff wurde Sauerstoff an der Anode frei, Schwefel und reiner Wasserstoff an der Kathode, Resultate die schon 1834 von Faraday angegeben worden sind. Sobald der Strom durch die Säure zu passiren begann, lagerte sich am negativen Pol ein dünnes Häutchen von Schwefel ab, das nach und nach dicker ward, was das Auftreten von Wasserstoff erklären dürfte, indem eine solche Schicht die Absorption des Gases durch das Platin sehr verzögern muss. Die folgenden Mengen von Wasserstoff wurden erhalten, wenn in allen drei Fällen die Reaction so lange gedauert hatte, bis sich an der Anode 11.5 ccm Sauerstoff (gemengt mit etwas Ozon) angesammelt hatte.

2 Zellen	185 Minuten	18 Wasserstoff
4 -	60 -	23 -
8 -	23 -	26 - .

Die gänzliche Abwesenheit von Schwefligsäure wäre eben durch das Auftreten dieser grossen Menge von Wasserstoff und dessen rasche Entbindung zu erklären, indem nämlich dieses Gas sich allen Sauerstoffs im Säuremolekül zu bemächtigen im Stande ist. Die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde ein Versuch mit nur einer einzigen Zelle gemacht. Die Wirkung war eine ungemein langsame, in 10 Tagen hatten sich an der Anode nur etwa 1.5 ccm Gas gesammelt, und weder Gas noch Schwefel fand sich an der Kathode, hingegen enthielt die Flüssigkeit eine bemerkenswerthe Menge von Schwefligsäure.

Sorgfältig gereinigtes Palladium ist ohne Wirkung (oder nur von höchst geringer) auf Schwefelsäure, wenn es mit derselben in Berührung gebracht wird. Beim Versuch mit hydrogenisirtem Palladium verbreitete sich sogleich der starke Geruch von Schwefligsäure. Mehrere quantitative Versuche stellten das Auftreten dieser Säure ausser allen Zweifel. Wurde Platin statt Pallladium als Wasserstoffträger benutzt, so war das Ergebniss wesentlich dasselbe, und verlief die Reaction minder kräftig.

Es herrschen zwei Ansichten über den eigentlichen Vorgang in der Reduction von Salpeter- und Schwefelsäure durch Metalle; der einen zufolge ist die Reduction das Ergebniss directer Wirkung seitens

des Metalles; zufolge der anderen wirkt das Metall direct nur im Anfangsstadium und überlässt dann die Reductionsthätigkeit dem nascirenden Wasserstoff. Die Richtigkeit der letzteren Ansicht würde festgestellt sein, wenn das Auftreten freien Wasserstoff experimentell nachgewiesen wäre. Durch Anwendung von Magnesium, als eines Metalles von hoher Energie und eines im Verhältniss zum Metall sehr grossen Volums von Säure (diese letztere Vorsicht, um den Einfluss der Reductionsprodukte möglichst zu verringern) wurde der gewünschte Beweis leicht gewonnen.

O. N. Witt, „Ueber von Diazokörpern abstammende Farbstoffe." Es war dies eine Art von historischer Skizze, in welcher des Verfassers Arbeiten, sowie jene von Baeyer, Caro, Griess, Jäger u. A. über die Amido- und Oxyderivate der Azokörper übersichtlich besprochen wurden. Da die erwähnten Untersuchungen fast alle in Originalmittheilung in diesen Blättern[1]) erschienen sind, so ist eine weitere Andeutung hier unnöthig.

J. T. Brown, „Ueber einige Methoden der Dampfdichtebestimmung." Einige der wohlbekannten und allgemeinen für gut und verlässlich gehaltenen Methoden wurden in dieser Mittheilung kritisirenden Bemerkungen unterworfen.

J. J. Dobbie und W. Ramsay, „Ueber die Zersetzungsprodukte des Chinins und verwandter Alkaloide[2]). Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin liefern bei der Oxydation mit Permanganat Säuren, welche in allen Beziehungen identisch erscheinen und in der Analyse sich als Tricarbopyridinsäure, $C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$, erweisen. Zahlreiche Salze dieser Säure wurden dargestellt und sind in dieser Mittheilung beschrieben. Hauptergebniss der Untersuchung ist die Bestätigung der Vermuthung, das die Cinchonaalkaloïde den Pyridinbasen ganz nahe verwandt sind.

In der Royal Institution hielt Hr. Roscoe am 21. d. einen Vortrag über „Eine neue chemische Industrie." Gegenstand desselben war die Beschreibung von C. Vincent's Process zur Gewinnung von Methylchlorid aus der sogenannten Vinasse, dem nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstande der Rübenmelasse. Statt dieselbe, wie es bis vor zwei, drei Jahren geschah, auf offenem Feuerheerde zu calciniren, führt Hr. Vincent diese Operation (nach vorangegangener Concentration in offenen Pfannen) in gusseisernen Retorten aus, um die sich verflüchtigenden Bestandtheile aufzufangen. Ein Theil derselben wird beim Abkühlen auf die gewöhnliche atmosphärische Temperatur flüssig; der gasförmig bleibende Theil wird zum Heizen der Retorten abgeleitet. Die Destillationsflüssigkeit besteht aus Ammoniak-

---

1) Siehe namentlich Jahrg. X.

2) Diese Berichte XI, 258, 324.

wasser und Theer; der letztere wird nach Zusatz von Schwefelsäure im Ueberschuss destillirt; es geht Methylalkohol über, und aus dem Rückstande krystallisirt beim Abkühlen schwefelsaures Ammoniak. Die Mutterlauge, die das Trimethylamin enthält, wird so weit eingeengt, dass der Siedepunkt der concentrirten Flüssigkeit ungefähr 260° ist. Jetzt beginnt eine lebhafte Entwickelung von Gas, das aus freiem Trimethylamin und Methylchlorid besteht. Wenn die Temperatur der Masse 305° erreicht hat, so finden sich in der Retorte nur noch Ammonsalze und Monomethylamin, und endlich bei ungefähr 325° ist die Zersetzung vollendet. Die in dieser Destillation abziehenden Gase leitet man durch Salzsäure, in welcher die alkalischen Produkte zurückgehalten werden, während das Methylchlorid durchgeht und in einem Gasometer über Wasser aufgefangen wird. Die salzsaure Lösung wird durch Erhitzen bis auf 140° concentrirt und dann abkühlen gelassen; nach dem Ausscheiden des Salmiaks unterwirft man die Mutterlauge abermaliger trockner Destillation.

Das Methylchlorid wird, nachdem es vorher gut getrocknet worden, in eiserne oder kupferne, mit Schraubenschlusshähnen versehene Cylinder gepumpt, in diesen durch Druck flüssig gemacht und ist so nun zur Versendung geeignet. Durch Verdunstung erniedrigt sich die Temperatur des Methylchlorids auf — 23°, und dieser Grad kann bis auf — 55° herabgedrückt werden, wenn man die Verdunstung durch Durchleiten von trockener Luft befördert. Man hat somit in dieser Flüssigkeit ein ausgezeichnetes Gefriermittel. Hr. Roscoe führte mittelst eines sehr einfachen, das Methylchlorid enthaltenen Apparates eine Masse von fünf Pfund Quecksilber in festen, hämmerbaren Zustand über.

Die andere und wichtigere Anwendung des Methylchlorides findet, wie bekannt, bei der Darstellung der sogenannten methylirten Anilinfarben statt; seine Benützung in dieser Richtung war, wie gesagt, schon einige Zeit bekannt, allein die Gewinnung dieser Körper in grossen, fabriksmässigen Massen ist erst durch die von Hrn. Vincent herbeigeführte Erniedrigung der Herstellungskosten des Methylchlorids möglich geworden. Die folgenden Daten dürften einen Begriff von der Bedeutung der neuen Industrie geben. In den grossen Destillirwerken der HH. Tilloy Delaune & Comp. in Courrières, die von Hrn. Vincent dirigirt werden, kommen täglich 90 000 kg Melasse zur Verarbeitung, aus welchen 25000 l reiner Alkohol von 90° G. L. Stärke, mit Hinterlassung von 40000 kg Vinasse, erhalten werden; diese giebt 10000 kg Kalisalze, und als Condensationsprodukte einerseits 1600 kg Ammonsulfat, 100 kg Methylalkohol und 1800 kg concentrirte Mutterlaugen von Trimethylaminsalzen, und andererseits 4000 kg Theer, aus dem 360 kg Oel und 2000 kg Ammoniakwasser abdestillirt werden.

101. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

William John Blinckhorn in St. Helens. Neuerungen in der Fabrikation der Schwefelsäure. (Engl. P. No. 1084, v. 19. März 1878.) Der Erfinder lässt eine wässrige Natriumnitratlösung von ungefähr 70° Twaddle in regelmässigen, feinen Strahlen auf Schwefelsäure fliessen, die sich in einem erwärmten Gefässe befindet. Die aus dem Röstofen kommenden, schwefligsauren Gase dienen zur Erwärmung der Säure. Die sich entwickelnden, salpetrigen Dämpfe kommen in den Kammern mit der schwefligen Säure in Berührung. Die in dem Säuregefäss entstandene Lösung von Sulfaten wird von Zeit zu Zeit abgelassen.

Franç. Laur in Paris. Verbesserungen in der Darstellung von Aluminiumsulfat. (Engl. P. No. 771, v. 25. Februar 1878.) Schwefelsäure von 5° B. wird in einem Bleigefäss zum Sieden erhitzt; dann wird die entsprechende Menge gepulverten Bauxits hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaction wird mit Wasser verdünnt und, nachdem sich Kieselsäure und unangegriffener Bauxit abgesetzt haben, wird decantirt. Die Lösung, welche nahezu neutral sein muss, enthält ungefähr $\frac{1}{2}$ pCt. Eisen als Oxyd. Dies wird durch Einhängen von Zinkplatten vollständig als schwarzes, metallisches Pulver abgeschieden. Es ist dies dieselbe Methode auf Bauxit angewendet, welche in dem Engl. P. No. 3387, v. 5. September 1877 (s. diese Berichte XI, 1467) beschrieben wird.

Wilh. Goebel in Hannover leitet zur Reinigung des rohen Leuchtgases Ammoniakgas in die Vorlage und kühlt das Gasgemisch in den Condensern ab. Beim Eintritt des Gases in einen Scrubber wird wieder Ammoniakgas von 20 bis 30° Temperatur hinzugeleitet. Durch den mit Koksstücken gefüllten Scrubber fliesst Gypswasser von 14°. Es wird dadurch nicht allein Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, sondern auch Cyan, Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid entfernt. Durch das Gypswasser findet eine Umsetzung in Ammoniumsulfat und Schwefel-, bzw. Rhodancalcium statt. (D. P. No. 4346, v. 26. Mai 1878.) (Die Anwendung von Ammoniakflüssigkeit zum Reinigen des Leuchtgases — Hill'sches Verfahren — ist bekannt.)

Paul Huth in Wörmlitz stellt ein selbst bei höchstem Dampfdruck nicht zersetzbares Maschinenschmieröl dar, indem er in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen 10 bis 19 pCt. oleinsaurer Thonerde löst, welche er durch Umsetzung von Thonerdesulfat mit flüssiger Kali- oder Natronseife erhält. (D. P. No. 4219, v. 19. Mai 1878.)

W. Kelbe in Carlsruhe. Reinigung harzhaltiger Oele. (Engl. P. No. 886, v. 5. März 1878.) Je 50 kg in einem mit

Rührwerk versehenen Kessel auf 120° erhitzter Oele werden mit 8 l Sodalösung von 1.215 spec. Gew. behandelt. Die entstandenen Harzseifen und Phenolnatrium werden durch Zusatz von Wasser gelöst und von dem Oel abgeschieden. Durch Erwärmen des letzteren an der Luft werden noch einige färbende und riechende Stoffe entfernt.

Charles Neale May in Devizes behandelt öl- oder fetthaltige Stoffe in einem künstlich abgekühlten, mit doppelten Wänden versehenen Behälter mit Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum oder Amylalkohol. Nach längerer Digestion wird die Lösung durch den Druck einer Schraube ausgepresst, und in einem andern Apparat wird das Lösungsmittel für das Fett oder Oel von letzterem abdestillirt. (Engl. P. No. 1186, v. 26. März 1879.)

A. Mitscherlich in München beschreibt in zwei Patenten die Behandlung von Holz zur Gewinnung von Gerbsäure, Cellulose, Gummi, Essigsäure und s. g. doppeltschwefligsaurem Kalk. (D. P. No. 4178 u. Zusatzpatent No. 4179, v. 23. Januar 1878.) Eine Lösung von doppeltschwefligsaurem Kalk wird auf die Weise hergestellt, dass in einen Thurm, welcher kohlensauren Kalk in Stücken enthält, von oben Wasser, von unten Schwefligsäuregas eingelassen wird. Letzteres wird theils durch Verbrennen von Schwefel und Schwefelmetallen, theils im Laufe des Fabrikationsprocesses gewonnen. Mit dieser Lösung werden nun in einem geschlossenen Kessel mässig grosse Eichenholzscheite etwa 8 Stunden lang auf 180° erhitzt. Dann wird der Inhalt in's Sieden gebracht und die Dämpfe nebst schwefliger Säure werden in den erwähnten Thurm geleitet oder von reinem, gelöschten Kalk oder einem andern Alkali absorbirt.

Die von dem Zellstoff aus dem Kessel abgelassene Flüssigkeit dient 1) zur Gerbung von Häuten. Sie kann dazu unmittelbar oder nach erfolgter Concentration benutzt werden. Die noch in der Flüssigkeit enthaltenen Stoffe sind dabei ohne schädlichen Einfluss; etwa noch vorhandene schweflige Säure beschleunigt sogar den Gerbprocess. Doch kann man auch gerbsauren Kalk ausfällen und aus diesem die Gerbsäure wieder in Freiheit setzen.

2) Durch einfaches Eindampfen der Flüssigkeit nach Abscheiden des auskrystallisirten Gyps erhält man ein gutes Klebmittel, das sich Jahre lang unverändert hält.

3) Durch Verdichtung der bei der Concentration entweichenden Dämpfe gewinnt man Essigsäure.

4) Aus einem Theil der Lösung kann durch Gährung Alkohol dargestellt werden.

Der unlösliche Rückstand im Kessel besteht aus Asttheilen des Holzes, die ausgeschieden werden, und schön weisser Cellulose (in grösserer Menge, als bisher angenommen wurde; aus lufttrockenem

Fichtenholz 66 pCt.), welche in der Papierfabrikation, selbst zur Herstellung von Geweben, Verwendung findet.

Frederick Mann in Koroit Creek (Victoria, Australien). Verfahren zur Darstellung von Nitroglycerin durch Abkühlung des Gemisches von Glycerin und Säuren bis zum Erstarren des gebildeten Nitroglycerins und Absonderung desselben in festem Zustande von den überschüssigen Säuren mittelst einer Centrifugal-Schleudermaschine. (D. P. No. 4220, v. 28. Mai 1878.)

Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf aromatische tertiäre Amine und Phenole. (D. P. No. 4322, v. 26. Februar 1878.) Die Darstellung des sogen. Malachitgrüns ist den Lesern der Berichte bekannt.

Während das Dimethylanilin und aromatische tertiäre Monamine grüne Farbstoffe liefern, erhält man aus Phenolen und Benzotrichlorid gelbe, rothe und braune Farbkörper. Resorcin liefert ein dem Fluorescëin sehr ähnliches Produkt.

Fr. Graessler in Cannstatt. Verfahren zur Darstellung der Amidoazobenzolsulfosäure und deren Homologen. (D. P. No. 4186, v. 12. Mai 1878.) Die gelbfärbenden Salze des Amidoazobenzols (Azodiphenyldiamin, Amidodiphenylimid) und des Amidoazotoluols haben wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit bisher in der Färberei keine Verwendung finden können.

Dagegen liefern die Sulfosäuren dieser Basen beständige, gelbe Farbstoffe. Diese Sulfosäuren sind durch Einwirkung von 3 bis 5 Theilen rauchendem Vitriolöl auf ein Theil Azoamidosalz (vorzugsweise salzsaures Amidoazobenzol) bei gewöhnlicher Temperatur oder sehr mässiger, 70—100° nicht überschreitender Erwärmung zu erhalten. Nach dem Auswaschen und Neutralisiren der überschüssigen Säure, löst man in Alkali und dampft ab.

Unter Amidoazobenzol versteht der Erfinder $C_{12}H_9(NH_2)N_2$, welches aus Anilin durch Einwirkung von salpetriger Säure, bezw. durch Einwirkung von Nitriten auf Anilinsalze sich bildet und die Eigenschaft besitzt, mit Säuren Salze zu bilden, im Gegensatz zu dem damit isomeren Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2NH(C_6H_5)$, welches sich nicht mit Säuren verbindet, vielmehr durch dieselben zersetzt wird.

Die Beimischung des letzteren kann durch energische und länger andauernde Einwirkung der Reagentien in Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin vermieden werden.

Das Färben geschieht in schwach saurem Bade, und zwar erhält man mit der Amidoazobenzolsulfosäure canariengelbe, mit Amidoazotoluolsulfosäure gelbe, in's Orange ziehende Töne.

Daniel Felton in Manchester. Verfahren, um Papier und andere Produkte aus Holzstoff mittelst einer Mischung von Zink-

oder Cadmiumchlorür bezw. -sulfat mit Ammoniak wasserdicht zu machen. (D. P. No. 3467, v. 16. Juli 1877.) Die Lösung besteht aus drei Theilen krystallisirtem Zinksulfat oder drei Theilen Zinkchlorürlösung und aus zwei Theilen Ammoniaklösung von 0.875 spec. Gewicht. Das Papier, das Gewebe oder der sonst zu behandelnde Stoff wird in eine mit Blei bekleidete Cisterne geführt, welche mit einem Walzensystem versehen ist, das den Durchgang mit veränderlicher Geschwindigkeit von 25 bis 35 mm pro Minute gestattet, je nach der grösseren oder geringeren Dicke des zu behandelnden Gegenstandes, welcher vollständig mit den undurchdringlich machenden Substanzen gesättigt wird.

Das getränkte Papier wird zwischen Cylindern von der überschüssigen Flüssigkeit befreit und getrocknet.

Jules Crouzières in Marseille macht Pappe wasserdicht durch Ueberstreichen mit einer Lösung von Guttapercha in Theer und Leinöl, welcher Zinkweiss, Oker und Kautschuk hinzugesetzt wird. (Engl. P. No. 1120, v. 21. März 1878.)

Thomas Meiffren in Marseille. Metalllegirungen. (Engl. P. No. 1075, v. 18. März 1878.) Eine goldähnliche Legirung stellt der Erfinder dar, indem er in einem Tiegel unter einem Flussmittel 800 g Kupfer, 25 g Platin und 20 g Wolframsäure schmilzt und die Masse durch Ausgiessen in alkalisches Wasser granulirt. Dann wird die Legirung mit 170 g Gold zusammengeschmolzen. Zur Herstellung einer silberähnlichen Legirung wird Eisen (65 Th.) und Wolfram (4 Th.) zusammengeschmolzen und granulirt; ebenso Nickel (23 Th.), Aluminium (5 Th.) und Kupfer (5 Th.), wobei zur Vermeidung von Oxydation ein Stück Natrium in den Tiegel gethan wird. Die granulirten Metalle werden dann zusammengeschmolzen. Die Legirung widersteht der Einwirkung von Schwefelwasserstoff.

F. Köppen in Stassfurt benutzt die nach dem Schornstein abziehenden Feuerungsgase einer Dampfkesselanlage zur Abdampfung oder Concentration von Salzlösungen. (D. P. No. 3997, v. 17. Juli 1878.) Der Feuerzug theilt sich, sobald er die Dampfkessel verlässt, in 2 Arme, von denen ein jeder mit einem Schieber geschlossen werden kann. Der eine Arm führt direct in den Schornstein, der andere in den Verdampfungsapparat, von dessen oberem Theil aus die Feuerungsgase ebenfalls in den Schornstein geleitet werden. Der Verdampfungsapparat besteht aus einem metallenen oder gemauerten Cylinder, der oben und unten geschlossen ist. Der obere Boden hat die Gestalt einer Pfanne und ist in regelmässigen Zwischenräumen durchlöchert. In den Löchern stecken Blechrohre, welche nach unten und oben hervorragen und dazu dienen, die Flüssigkeit in den Apparat einzuführen, sowie zu verhindern, dass dieselbe

an den Wänden desselben niederfliesst. Damit der Zufluss nicht zu stark erfolgt, werden durch die Röhrchen Stricke gezogen, welche die Oeffnungen derselben nicht ganz ausfüllen. Die Flüssigkeit kann an den Stricken nur in dünnen Schichten und langsam herabfliessen, wodurch eine grosse Wasserverdampfung erreicht wird. Die concentrirte Lösung sammelt sich im unteren Theile des Cylinders.

Im Inneren des Cylinders ist ferner noch ein System von Blechröhren, wodurch die Flüssigkeit noch mehr vertheilt wird. Um den Zutritt der Luft durch die Röhrchen von oben zu verhindern, sind diese stets zu mehreren gemeinschaftlich mit einer Glasglocke überdeckt.

Durch Oeffnen und Schliessen der Schieber in den beiden Feuerungskanälen lässt sich der Apparat beliebig in und ausser Betrieb setzen.

Josef Bersch in Baden bei Wien. Automatischer Biergährungsspund. (D. P. No. 3826, v. 3. Juli 1878.) Durch Auflegen von Metallscheiben auf den Apparat kann man bewirken, dass der Druck auf das Bier im Innern des Fasses um $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$ u. s. w. grösser ist als der Druck der Atmosphäre. Dadurch wird der Zutritt von Luft ausgeschlossen, Kohlensäureverlust kann nicht stattfinden; der Druck verhindert auch, dass bei atmosphärischen Schwankungen das Gährlager in die Höhe steigt und das Bier trübt; auch wird es möglich, dem Biere einen bestimmten Grad moussirender Eigenschaften zu ertheilen.

Luigi Peroni in London. Verbesserungen in der Herstellung von Glasröhren für Thermometer. (Engl. P. No. 317.) Der Durchschnitt der Glasröhre ist nicht kreisförmig, sondern hat eine oder mehrere stärker gekrümmte Stellen, durch welche der Quecksilberfaden dem Auge des Beobachters bedeutend vergrössert erscheint. Dasselbe wird erreicht, wenn die Quecksilberröhre nicht in der centralen Axe des Glascylinders sondern excentrisch liegt, oder wenn dieser einen elliptischen Querschnitt hat. Auch ertheilt der Erfinder der Glasröhre drei ebene und eine gekrümmte Fläche. Ein weiterer Nutzen dieser Formen ist der, dass die Thermometer, auf den Tisch gelegt, nicht ins Rollen gerathen.

Berichtigung.

S. 311 ist statt „Zeile 23 v. o." zu lesen: „Zeile 6 v. u."

Nächste Sitzung: Montag, 10. März 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 10. März 1879.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende beklagt, dass er die traurige Pflicht habe, der Gesellschaft den schmerzlichen Verlust anzuzeigen, welchen sie durch den am 5. März erfolgten Tod Prof. Sonnenschein's erlitten habe.

Der Verstorbene habe der deutschen chemischen Gesellschaft seit ihrer Gründung angehört und derselben des Oefteren Mittheilungen gemacht, welche in den Berichten verzeichnet seien. Es möge hier zumal auf seine Bemerkungen über einige Cerverbindungen, über einige Bestandtheile von *Gelsemium sempervirens*, besonders aber über die Umwandlung des Strychnins in Brucin hingewiesen werden. Wenn sich Sonnenschein an den Arbeiten der Gesellschaft nicht in dem Umfange betheiligt habe, wie es im Interesse des Vereins wünschenswerth gewesen wäre, so müsse dies seiner umfassenden Thätigkeit als Experte in forensischen Fällen zugeschrieben werden, welche zumal in den letzten Jahren eine geradezu aufreibende gewesen sei. Man werde eine Vorstellung von der Zahl der von Sonnenschein ausgeführten gerichtlichen Untersuchungen gewinnen, wenn man erfahre, dass sich diese Thätigkeit, welche in früheren Jahren auf die von den Berliner Gerichten geforderten Gutachten beschränkt gewesen sei, allmählich über die entferntesten Provinzen des Staates erstreckt habe. Es läge ihm (dem Vorsitzenden) als Mitgliede der wissenschaftlichen Deputation für Medicinal-Angelegenheiten ob, von sämmtlichen gerichtlichen Expertisen Kenntniss zu nehmen, und er wisse daher, dass nicht selten vier Fünftheile der gerichtlichen Untersuchungen, welche der Deputation binnen Jahresfrist vorgelegen hätten, von Professor Sonnenschein ausgeführt worden seien. Auch habe sich die Erfahrung und Sachkenntniss des Geschiedenen jedesmal in durchschlagender Weise

bethätigt, wenn dieselbe Frage von verschiedenen Sachverständigen beleuchtet worden sei; in der Regel sei in solchen Fällen die Streitfrage durch Sonnenschein's Versuche zum Austrag gebracht worden.

Der Vorsitzende bedauert, dass er nicht in der Lage sei, am heutigen Abend mehr als einige dürftige Andeutungen über den Lebensgang des Verstorbenen zu geben. Er hoffe aber, dass der Gesellschaft eine ausführliche Lebensskizze Sonnenschein's von befreundeter Hand zugehen werde.

Franz Leopold Sonnenschein wurde am 13. Juli 1817 in Cöln a./R. geboren. Seine Ausbildung empfing er auf dem Joachimsthal'schen Gymnasium in Berlin. Nach mehrjähriger, pharmaceutischer Thätigkeit entschloss er sich, zur akademischen Laufbahn überzugehen, promovirte an hiesiger Universität, indem er 1851 der philosophischen Facultät eine Dissertation „*De Molybdaeni acido ejusque vi in nonnulla corpora*“ vorlegte. Schon im darauf folgenden Jahre habilitirte er sich als Privatdocent in Berlin. Seine Habilitationsschrift behandelt die Geschichte der Gase; in seiner ersten Vorlesung: *De origine et progressu chemiae analyticae* betonte er alsbald die Richtung, welche er in seiner Lehrthätigkeit einzuhalten gedachte. Fast gleichzeitig eröffnete er denn auch ein chemisches Unterrichtslaboratorium, welches viele Jahre hindurch von einer grossen Anzahl von Laboranten besucht wurde, bis die praktischen Aufgaben, welche sich mehr und mehr häuften, seine Thätigkeit in andere Bahnen lenkten. Gleichwohl sind nicht weniger als 21 Promotionsarbeiten aus Sonnenschein's Laboratorium hervorgegangen. Im Jahre 1869 wurde der Verstorbene zum ausserordentlichen Professor an der hiesigen Universität ernannt.

Ausser den schon oben angeführten in den Berichten der Gesellschaft veröffentlichten Abhandlungen, mögen noch die folgenden Arbeiten Sonnenschein's erwähnt werden, welche theilweise in Poggendorff's Annalen, theilweise in Erdmann's Journal, theilweise in Liebig's Annalen erschienen sind: Ueber die Trennung der Magnesia von den Alkalien mittelst kohlensauren Silberoxyds, über ein neues Reagens auf Ammoniak, über das Carolathin, über ein natürliches Goldamalgam, über Legirungen von Blei und Eisen, über eine neue Verbindung von Aetherin mit Rhodan, über krystallinische Legirungen, über die Producte der trocknen Destillation des Torfes und der Braunkohle, über Anwendung des Leuchtgases in chemischen Laboratorien und die dazu verwendeten Apparate, über ein neues Reagens auf Stickstoffbasen, endlich über die Einwirkung des Jodäthyls auf den weissen Präcipitat. Als selbstständige Werke Sonnenscheins sind zu nennen: Seine Anleitung zur qualitativen Analyse, bereits in fünfter Auflage erschienen, seine Anleitung zur quantitativen Analyse, zumal aber sein im Jahre 1869 erschienenes Handbuch der gerichtlichen Chemie, in welchem er den reichen Schatz seiner langjährigen Erfahrungen niedergelegt hat.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren, von den Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst darauf den als Gast anwesenden Hrn. W. Hempel aus Dresden.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ludwig Lafleur, Apotheker in Budapest, Chem. Univ.-Laborat.;

D. Bendix, Prince Regents Wharf, Victoria Docks, London E.;

Carl Friedheim, Berlin W., Potsdamerstr. 105a;

Hermann Leymann, Berlin N., Auguststr. 70, I;

A. Hof,
A. Papielsky, } stud. chem., Marburg;

K. B. Hofmann, Professor in Graz;

C. Lorenz, stud. chem., Berlin, Markthallen B I.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wilh. Fresenius, Strassburg i. E., Krutenaustr. 42
Etienne Pomey, Paris, Boulevard St. Marcel 58 } (durch R. Fresenius und M. Fresenius);

Dr. Ernst Martin, Chem. Laborat. Schloss Pleissenburg, Leipzig (durch R. Sachsse und G. Brügelmann);

Lassar Cohn, Königsberg i. Pr., Neue Dammgasse 23 (durch W. Lossen und R. Blochmann);

Dr. phil. J. A. Gooch, Harvard University, Cambridge Mass.
C. J. Mabery, Assistent im chem. Laborat. der Harvard University, Cambridge Mass. } (durch B. Hill und L. Jackson);

Josef Paneth;
Norbert Lorenz von Liburnau,
Johann Horbaczewski,
Oscar Frhrr. v. Dumreicher, } Laborat. f. medicin. Chemie in Wien, allgem. Krankenhaus (durch E. Ludwig und C. Liebermann);

Dr. N. Rees, Prof. d. Botanik in Erlangen
Dr. Chr. Kellermann, Lehrer d. Chem. a. d. Realschule in Wunsiedel [Fichtelgebirge] } (durch A. Hilger und E. v. Gerichten);

Dr. F. Meilly, Berlin Bergmannstr. 30, Kunheim's chem. Fabrik (durch C. Liebermann und A. Pinner);

Dr. Cyrill Reichell, k. k. Prof. d. Chemie a. d. dtsch. Staatsoberrealschule, Nikolandergasse,
Emil Kögler, Privatassistent,
Emil Ritter v. Portheim, Chemiker,
Benj. Reinitzer, Assistent, } Chem. Labor. d. dtsch.-techn. Hochschule, } Prag (durch W. Gintl und E. Schering);

Professor Henry Morton, Dr. phil., President of the Stevens Institute of Technology in Hoboken, New-Yersey (durch A. R. Leeds und E. Schering).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

IX. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. Somm. Sem. 1878. (G.)

Schiff, Hugo. Osservazioni varie intorno all' acido digallico. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Ullik, F. Beiträge zur Kenntniss der Absorptionserscheinungen. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Landolt, H. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die practischen Anwendungen desselben. Braunschweig 1879. (Vom Verf.)

Possart, P. Die Verwerthung des Abfallwassers aus den Tuchfabriken, Spinnereien und Wollwäschereien. Berlin 1879. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
A. Pinner.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

102. G. Lunge: Ueber Antichlor.

(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das unterschwefligsaure Natron ist als „Antichlor" für die Papierfabrikation und Bleicherei namentlich von Fordos und Gélis (Rép. chim. appl. 1859, I, 384) empfohlen und auch oft angewendet worden. Nach jenen Chemikern soll es den schwefligsauren Salzen in dieser Beziehung weit überlegen sein, indem es durch Chlor vollständig zu Sulfat oxydirt werde, also

$$Na_2S_2O_3 + 8Cl + 5H_2O = Na_2SO_4 + SO_4H_2 + 8ClH \quad (1).$$

Mohr (Titrirmethode 2. Aufl., S. 252) scheint diese Ansicht im allgemeinen zu adoptiren, obwohl er hervorhebt, dass man Chlorwasser und Hypochlorite keinesfalls direct mit Hyposulfit titriren könne, weil die Resultate nicht constant sind. Immerhin scheint er, und wohl auch sonst die meisten Chemiker, der Ansicht zu sein, dass die Zersetzung hauptsächlich nach der Gleichung (1) vor sich gehe, obwohl mir directe Versuche hierüber nicht bekannt sind. Hier und da findet man jedoch die Ansicht ausgesprochen, das Hyposulfit wirke analog dem Sulfit, mit Ausscheidung von freiem Schwefel, also

$$Na_2S_2O_3 + 2Cl + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S \quad (2).$$

Hiernach würde es nur ein Viertel des Chlores binden, welches die erste Gleichung verlangt. Endlich könnte man noch annehmen, das Chlor verhalte sich analog dem Jod, also

$$2Na_2S_2O_3 + 2Cl = Na_2S_4O_6 + 2NaCl \quad (3);$$

dies ist nur ein Achtel des Chlors von dem Betrage der ersten Gleichung. Dass die Zersetzung keinesfalls glatt nach (3) verläuft, ist allerdings schon von Mohr betont werden und auch sonst allgemein bekannt.

Bei den Berechnungen über die Wirksamkeit des Hyposulfites als Antichlor wird, wenn überhaupt eine quantitative Angabe gemacht wird, soweit ich es verfolgen kann, auf die Angabe von Fordos und Gélis, also die Gleichung (1) zurückgegriffen, nach welcher ein Molekül Hyposulfit 8 Atome Chlor, oder ein kg des ersteren 1144 g des letzteren bindet. Spezielle Versuche hierüber sind dem Schreiber dieses nicht bekannt, und konnte er solche in den ihm zugänglichen Quellen nicht auffinden, musste sie also, als er über den Gegenstand klar zu werden wünschte, selbst anstellen. Obwohl nun Jedermann dasselbe leicht und schnell thun kann, so halte ich es doch für angezeigt, das Resultat hier mitzutheilen, weil es von der obigen Annahme in ausserordentlich hohem Grade abweicht und ein directer Widerspruch gegen diese Annahme erhoben werden muss. Meine Versuche beziehen sich allerdings nur auf Hypochlorite, nicht auf freies Chlor, aber es sind eben die ersteren, welche in der Praxis wesentlich in Betracht kommen, und überdies warde, wie wir sehen werden, die Flüssigkeit stets bald sauer, so dass die Wirkung des freien Chlors eintreten musste.

Jedenfalls ist die Wirkung von Hyposulfit auf Hypochlorite eine viel complicirtere, als irgend eine der drei obigen Gleichungen es anzeigt. Constante Resultate konnten durchaus nicht erhalten werden, selbst wenn man unter möglichst gleichen Umständen arbeitete; noch weniger, wenn die Verdünnung, die Temperatur oder die Berührungsdauer der Reagentien wechselten. Es wurde zuerst so operirt, dass man eine (natürlich alkalisch reagirende) Lösung von unterchlorigsaurem Natron, deren Gehalt an wirksamem Chlor durch eine Normallösung von arsenigsaurem Natron ermittelt worden war, mit titrirter Lösung von Natriumhyposulfit im Ueberschuss versetzte und dessen Ueberschuss mit Jodlösung zurücktitrirte. Dabei trat, wenn man nicht vorher Wasser zusetzte, eine leichte Erwärmung und sofort ein Geruch nach Schwefelwasserstoff ein. Bei längerem Stehen stellte sich meist eine sehr leichte Trübung, augenscheinlich durch ausgeschiedenen Schwefel, ein, welche sehr stark wurde, wenn man die Mischung auf 50 oder 60° erwärmte. Stets wurde aber mehr Hyposulfit zerstört, als selbst der Gleichung (3) entspricht. Während nämlich 20 ccm der Chlornatronlösung 14.3 ccm Zehntel-Normal-Arsenlösung brauchten, zerstörte dieselbe Menge Chlornatron von einer der Arsenlösung im Wirkungswerth gegen Jod gleichen Hyposulfitlösung in verschiedenen Versuchen: 15.4, 13.9, 17.7, 18.7, 19.3, 19.9, 19.6, 19.4, 19.7, 19.2.

Die drei ersten Versuche waren mit unverdünnten Lösungen und in der Kälte angestellt, wobei sofort Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat, welcher, da man sofort zurücktitrirte, ebenfalls auf Jodlösung wirken musste; hieraus erklärt sich ein grösserer Verbrauch derselben zum Rücktitriren und mithin ein scheinbar geringerer Verbrauch von Hyposulfit. Beim vierten Versuche wurde erst nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 60°, beim fünften und sechsten nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zurücktitrirt. Bei den letzten vier Versuchen wurde die Chlornatronlösung zuerst mit 50 ccm Wasser verdünnt; dann trat anfangs kein Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, wohl aber nach einigem Stehen, zuweilen auch die erwähnte leichte Trübung durch Schwefel.

Nach diesen Versuchen scheint es, als ob die hauptsächlichste Zersetzung nach der Gleichung (3) stattfände, also das Hyposulfit in Tetrathionat überginge. Daneben geht aber jedenfalls die Reaction nach der Gleichung (1) einher, denn die alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde auch bei Verdünnung nach einigen Minuten stark sauer und hieraus erklärt sich auch die Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Wir können nämlich annehmen, dass gleichzeitig ein Theil des Hyposulfites sich in Sulfuret und Trithionat spaltet:

$$2\,Na_2\,S_2\,O_3 = Na_2\,S_3\,O_6 + Na_2\,S, \qquad (4)$$

das Schwefelnatrium wird durch die nach der Reaction (1) frei werdende Säure zersetzt und das Trithionat bewirkt durch seine Zersetzung beim Stehen oder bei Erwärmung eine Ausscheidung von Schwefel, auch wenn kein überschüssiges Hyposulfit mehr vorhanden ist. Die freie Säure kann ferner einen weiteren Antheil von Hyposulfit zersetzen, wobei schweflige Säure frei wird, welche aber nicht auf das Chlor wirkt, weil sie von dem Schwefelwasserstoff mit Beschlag belegt wird:

$$2\,H_2\,S + S\,O_2 = 3\,S + 2\,H_2\,O. \qquad (5)$$

Auch dies würde also Schwefelausscheidung bewirken, aber grade weil eine solche bei gewöhnlicher Temperatur in höchst unbedeutendem Maasse auch nach längerem Stehen eintritt, darf man schliessen, dass die Reaction (5) nur dann eintreten wird, wenn man einen grösseren Ueberschuss von Hyposulfit anwendet, und derselbe Grund spricht auch gegen die Reaction (2). Schon durch die Reaction (4) wird aber jedenfalls so viel Hyposulfit zersetzt und seiner Wirksamkeit als Antichlor entzogen, dass dieser Verlust den durch die Reaction (1), gegenüber (3) entstehenden Gewinn mehr als ausgleicht und im Endresultat nicht einmal die chlorbindende Wirkung der Gleichung (3), also nicht ganz ein Atom Chlor auf ein Molekül Hyposulfit, oder 145 g Chlor auf 1 kg Hyposulfit erreicht wird.

Es blieb noch übrig zu ermitteln, ob die reducirende Wirkung des Hyposulfites stärker ausgenützt wird, wenn das Chlornatron im

Ueberschuss bleibt. Man versetzte daher 20 ccm der Chlornatronlösung mit nur 10 ccm der Hyposulfitlösung, liess einige Zeit damit stehen und ermittelte dann die Menge des noch vorhandenen wirksamen Chlors durch Zusatz von 10 ccm Arsenlösung und Rücktitriren mit Jodlösung. Wenn die Chlornatronlösung unverdünnt angewendet wurde, so stellte sich sofort nach dem Zusatze des Hyposulfites ein starker Chlorgeruch und saure Reaction ein. Der Gesammtverbrauch von Hyposulfit und Arsenik zusammengenommen war 19.4, 19.4, 19.0, während die Gleichung (3) 14.3 ccm verlangt. Wurde das Chlornatron vorher mit 50 ccm Wasser verdünnt, so trat anfangs kein Chlorgeruch auf, wohl aber nach etwa 10 Minuten, zugleich mit saurer Reaction der Flüssigkeit; der Verbrauch von Hyposulfit und Arsenik zusammen betrug 17.2, 15.6, 15.4 ccm.

Auch unter diesen Umständen wurde also von jedem Molekül des Hyposulfites noch weniger als ein Atom Chlor gebunden, obwohl doch ein Theil des letzteren (dasjenige, was man durch den Geruch wahrnehmen konnte) in die Luft ging und also nicht auf Hyposulfit wirkte. Noch schlimmer wurde das Verhältniss, als die (mit Wasser verdünnte) Chlornatronlösung erst mit Natriumcarbonat zur Abstumpfung der nach (1) entstehenden freien Säure, und dann allmälig mit Hyposulfitlösung versetzt wurde. 20 ccm empfingen so 25 ccm der Hyposulfitlösung (alle $\frac{1}{4}$ Stunden 5 ccm), ohne dass die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier aufgehoben wurde. Dies trat erst ein, als man Essigsäure bis zur sauren Reaction zusetzte, worauf dann 2.1 ccm Jodlösung zurückverbraucht wurden, im Ganzen also 22.9 ccm Hyposulfit. Hierbei war weder Chlor noch Schwefelwasserstoff durch den Geruch, letzterer auch nicht durch Bleipapier nachzuweisen.

Ferner wurde eine Reihe von Versuchen mit dem von Kolb 1868 als Antichlor vorgeschlagenen Ammoniak ausgeführt, dessen Wirkung durch die Gleichung

$$4\,NH_3 + 3\,Cl = N + 3\,NH_4\,Cl$$

erklärt wird. Es wurde aber stets zwischen zwei- und dreimal so viel Ammoniak verbraucht, als diese Gleichung erfordert, auch findet die Reaction, selbst bei Ueberschuss von Ammoniak, bei verdünnten Lösungen in gewöhnlicher Temperatur nur sehr unvollkommen statt, auch nach mehrstündigem Stehen, und erst nach einigem Kochen hört die Flüssigkeit auf, Jodkalium-Stärkepapier zu bläuen. Dieser Umstand, sowie der äusserst heftige, stechende, an Chlorpikrin erinnernde Geruch, welcher bekanntlich bei der Einwirkung von Ammoniak oder dessen Salzen auf Chlorkalk oder Chlornatron auftritt, macht das Ammoniak unbrauchbar zur praktischen Anwendung als Antichlor.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

103. Oscar Bernheimer: Ueber organische Ferrocyanverbindungen.

[Der Kais. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 6. Februar 1879.]
(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Verbindungen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ammoniumbasen wurden in der letzten Zeit von Barth[1]) und von E. Fischer[2]) dargestellt.

Ersterer erhielt durch Absättigen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit einer Lösung von Tetramethylammoniumhydrat eine dem gelben Blutlaugensalz analoge Verbindung, in welcher Kalium durch die Gruppe $(CH_3)_4N$ ersetzt ist, während Fischer durch Fällung stark saurer Lösungen der Basen mit Ferrocyankalium zu sauren Ferrocyaniden gelangte.

Es schien mir von Interesse, die Reihe dieser Verbindungen durch die Darstellung der entsprechenden Ferricyanide zu vervollständigen und es gelang mir auch, sowohl das Tetramethyl- als auch das Tetraäthylammonium in das Molekül des rothen Blutlaugensalzes an Stelle des Kaliums einzuführen.

Die Herstellung der Salze nach der von Barth in Anwendung gebrachten Methode lieferte, der Zersetzlichkeit der Ferricyanwasserstoffsäure halber, ein negatives Resultat. Das Verfahren, nach welchem es leicht gelingt, diese Körper darzustellen, besteht darin, dass man das Ferricyansilber mit den entsprechenden Jodiden der Ammoniumbasen umsetzt.

I. Tetramethylammoniumferricyanid.

Wiederholt umkrystallisirtes rothes Blutlaugensalz wird mit einer vollkommen neutralen Silbernitratlösung gefällt, der gut ausgewaschene, orange rothe Niederschlag noch feucht in einen Kolben gebracht und mit der entsprechenden Menge einer kalt gesättigten Lösung von Tetramethylammoniumjodid unter fortwährendem Schütteln des Kolbens tropfenweise versetzt.

Der Austausch des Silbers durch das Tetramethylammonium erfolgt sofort und man hat an dem Verblassen der rothen Farbe das sicherste Kriterium für die fortschreitende Umwandlung. Um einen Ueberschuss des Ammoniumsalzes zu vermeiden, hört man mit der Hinzugabe desselben auf, bevor noch alles Ferricyansilber verbraucht ist.

Die lichtgelbe Lösung filtrirt man sogleich vom gebildeten Jodsilber und dampft dieselbe, da sie sich schon auf dem Wasserbade

---

[1]) Wiener Akad. Berichte Band 72. Octoberheft.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Band 190. Seite 184.

unter Entwickelung von Blausäure theilweise zersetzt, unter einer Glocke über Schwefelsäure im luftleeren Raume ab.

Bei hinreichender Concentration scheiden sich zarte, gelbe, glänzende Blättchen aus, die die Flüssigkeit bald breiig erfüllen. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, trennt man durch Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe die Krystalle von der Mutterlauge, aus welcher dann noch eine gewisse Menge der Verbindung in etwas weniger reinem Zustande gewonnen werden kann.

Nachdem die Krystalle unter dem Exsiccator getrocknet sind, erscheinen sie als kleine Täfelchen, die das Aussehen von quadratischen Prismen besitzen. Das Tetramethylammoniumferricyanid ist eine ziemlich zersetzliche, hygroskopische Substanz.

Zur Analyse verwendet man stets frisch bereitete Proben, welche über Schwefelsäure bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet wurden und dann noch 6 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Bei 100° C. zersetzen sich auch die Krystalle, wie dies früher schon von ihren wässerigen Lösungen angegeben wurde, weshalb von einer directen Bestimmung des Krystallwassers abgesehen werden musste. Ich erhielt folgende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für $((CH_3)_4N)_6Fe_2Cy_{12} + 6H_2O$
C	44.14	44.41	44.26
H	8.50	8.44	8.60
N	26.01	—	25.81
Fe	11.52	11.90	14.37.

Das Tetramethylammoniumeisencyanid ist in Wasser sehr leicht, in warmem Alkokol wenig, in kaltem Alkohol und Aether aber gar nicht löslich. Beim Erhitzen bräunt sich die Substanz, wird endlich schwarz und zersetzt sich unter Einwickelung von Gasen, welche den charakteristischen Geruch des Methylamins besitzen, total, ohne erst zu schmelzen.

Eine wässerige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Eisenoxydulsalzen den bekannten, blauen Niederschlag. Schwefelsäure scheidet aus concentrirten Lösungen die Säure ab, welche jedoch sofort zersetzt wird.

II. Tetraäthylammoniumferricyanid.

Dieses Salz, auf analoge Weise, wie das vorher beschriebene dargestellt, ist von jenem weder durch Aussehen, noch durch Verhalten gegen Reagentien verschieden. Es ist eben so leicht zersetzlich und kann desshalb nur über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, wobei es noch 8 Moleküle Krystallwasser zurückhält.

Das gelbgefärbte Filtrat B enthält, ausser der schon erwähnten, harzigen, theilweise löslichen Substanz noch einen durch Silbernitrat fällbaren Körper, der aus dem Silbersalz durch Zersetzen mit Salzsäure und Reinigung der aus dem Filtrate von Chlorsilber erhaltenen Rohausscheidung in Form einer zarten, wolligen, nadelförmig krystallisirten Masse gewonnen werden kann, deren Menge aber, obzwar ich mehrere hundert Gramm Berberin verarbeitet habe, nicht einmal zu einer Verbrennung hinreichend war. Endlich ist in dem Filtrate B noch ein wenig Berberonsäure zu finden.

Was die Ausbeute der letzteren betrifft, so erhielt ich aus je 100 g des Alkaloids circa 16 g reiner Säure.

Die Berberonsäure stellt ein Aggregat von farblosen, stark glänzenden, durchsichtigen, prismatischen Krystallen dar, die an der Luft liegen gelassen bald opak werden, sich schwer in kaltem, leicht aber in siedendem Wasser lösen, namentlich dann, wenn dem Wasser einige Tropfen einer Mineralsäure zugesetzt werden. Sie löst sich nur sehr schwierig und in geringer Menge in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform aber gar nicht.

Die Berberonsäure hat einen rein und angenehm sauren Geschmack. Kohlensaure Salze zerlegt sie mit Leichtigkeit. Beim Erhitzen bräunt sie sich, schmilzt dann unter Aufblähen und Zersetzung, während nur ein kleiner Theil sublimirt, dabei verbreiten sich heftig reizende Dämpfe. Die Säure ist stickstoffhaltig und besitzt Krystallwasser, welches sie theilweise an der Luft, vollständig aber erst bei 105° verliert.

Die Analysen der bei 110° getrockneten Säuren gaben folgende Werthe:

	I	II	III	IV	V	VI
C	45.26	45.29	45.47	—	—	—
H	2.50	2.59	2.52	—	—	—
N	—	—	—	6.66	6.81	6.65.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel $C_8H_5NO_6$, welche verlangt:

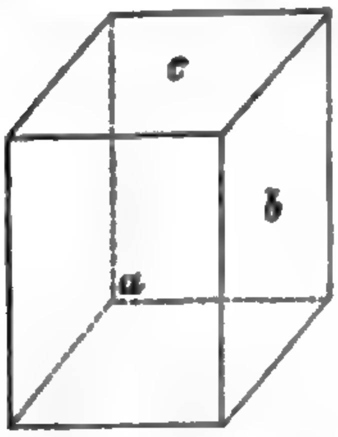
		Gefunden im Mittel
C	45.49	45.34
H	2.37	2.53
N	6.63	6.70.

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die Bestimmungen zeigen, 2 Mol. Krystallwasser.

	I	II	$C_8H_5NO_6 + 2\,H_2O$
H_2O	14.57	14.48	14.57.

Die Säure mit 2 Mol. Wasser lässt sich aus verdünnten Lösungen insbesonders dann, wenn dieselben etwas Salzsäure enthalten, in

Prismen von beiläufig 1 mm Länge erhalten, welche Hr. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.



Krystallform: triklinisch.

Beobachtete Flächen: *a*, *b*, *c*.

$a : b = 93^0 15'$

$a : c = 96\ 38$

$b : c = 78\ 42$.

Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle unter Verlust von 1 Mol. Wasser weiss und undurchsichtig, verändern sich aber nicht mehr weiter. Die Bestimmungen ergaben:

	I	II	$C_8H_5NO_6 + H_2O$
H_2O	7.93	7.83	7.86.

Für die Berberonsäure ist es charakteristisch, dass ihre wässrige Lösung, mit Eisensulfat versetzt, eine intensiv rothe Farbe, welche einen Stich ins Bläuliche zeigt, annimmt.

Sie theilt diese Reaction mit der Oxycinchomeronsäure [1]) und der Pyridendicarbonsäure [2]). Diese Rothfärbung wird jedoch durch die Gegenwart anderer starker Säuren verhindert.

Eine Lösung der Berberonsäure wird durch Silbersolution weiss, schleimig gefällt, der gebildete Niederschlag ist sowohl in Ammoniak als auch in verdünnter Salpetersäure löslich. Auch Kupferacetat bringt in der siedenden, wässrigen Lösung einen Niederschlag hervor, der beim Abkühlen wieder verschwindet. Die Berberonsäure giebt leicht Salze, verbindet sich aber nicht wie ähnliche stickstoffhaltige Verbindungen mit Säuren. Die aufgestellte Formel habe ich durch folgende Salze controlirt.

Kalksalz. Dasselbe wird erhalten, indem man eine neutrale Lösung des berberonsauren Ammons mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Flüssigkeit schöne, weisse, glänzende, kleine Nadeln des Salzes aus, welches, einmal krystallisirt, fast unlöslich ist. Das so erhaltene Salz ist identisch mit jenem, welches durch vorsichtiges Absättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten wird. Es hat Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig entweicht.

Die Analysen gaben:

	I	II	III	IV	$C_8H_2ca_3NO_6$
C	35.68	35.62	—	—	35.66
H	0.86	0.76	—	—	0.82
Ca	—	—	22.17	22.58	22.37.

[1]) Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1874, Oktoberheft.

[2]) Philosophic. Mag 1877, 246.

Die Wasserbestimmungen lieferten folgende Werthe:

			$C_8H_2ca_3NO_6 + 4H_2O$
H_2O	21.51	21.32	21.14.

Cadmiumsalz. Dieses wird in atlasglänzenden, verfilzten Nadeln erhalten, wenn man eine verdünnte, heisse Lösung der Säure mit kohlensaurem Cadmium absättigt, rasch filtrirt und abdampft. Es ist sehr schwer, selbst in siedendem Wasser löslich und enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Die Analysen gaben:

	I	II	$C_8H_2cd_3NO_6$
C	25.31	—	25.53
H	0.67	—	0.53
Cd	—	44.42	44.68.

Das Krystallwasser wurde zu 8.93 pCt. gefunden; die Formel $C_8H_2cd_3NO_6 + 2H_2O$ verlangt 8.73 pCt.

Silbersalz. Weisser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag, den salpetersaures Silber in einer neutralen Lösung eines berberonsauren Salzes hervorbringt. Er ist fast unlöslich in Wasser. Bei 100° getrocknet, gab das Salz einen Silbergehalt von 60.77, $C_8H_2Ag_3NO_6$ fordert 60.90.

Die Berberonsäure erleidet eine für ihre Constitution bezeichnende Zersetzung, wenn man das Kalksalz derselben, mit überschüssigem Aetzkalk gemischt, der trockenen Destillation unterwirft. Hierbei bilden sich stark alkalisch riechende Dämpfe, die den charakteristischen Geruch der Dippel'schen Oele besitzen.

Man führt die Destillation am besten mit kleinen Quantitäten des Gemisches aus, welches man in schwer schmelzbare Glasröhren füllt, die mit einem Kühler verbunden sind. In der Vorlage condensirt sich eine wässerige Flüssigkeit von penetrantem Geruche, aus der durch Aetzkali eine ölige Base abgeschieden werden kann. Das Oel wird dann abgehoben, getrocknet und nochmals destillirt.

Leider war die Quantität desselben nicht ausreichend, um eine genaue Siedepunktsbestimmung auszuführen. Dasselbe war nach der Rectification farblos, besass alle Eigenschaften des Pyridins und gab Zahlen, welche mit den für diese Verbindung berechneten übereinstimmten.

		C_5H_5N
C	75.79	75.94
H	6.50	6.32.

Auch ein aus dem erhaltenen Produkt dargestelltes Platindoppelsalz, welches einen Platingehalt von 34.49 lieferte (berechnet 34.6 pCt.), bewies die Identität.

Die Bildung des Pyridins aus der Berberonsäure kann nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_8H_5NO_6}_{\text{Berberonsäure}} = 3CO_2 + \underbrace{C_5H_5N}_{\text{Pyridin}}$$

vor sich gehen.

Die Ausbeute an der Base ist jedoch keine sehr gute, da offenbar ein Theil der Säure hierbei eine tiefergehende Zersetzung erfährt, denn der Röhreninhalt ist schwarzgrau gefärbt und während der Destillation entweichen gasige Produkte.

Schmilzt man Berberonsäure mit Aetzkali, so entweicht Ammoniak und es tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Unterbricht man mit dem Aufhören des Schäumens die Operation, so nimmt man beim Absättigen den Geruch von Blausäure wahr. Aether nimmt jedoch aus der schwach röthlich gefärbten Lösung nur Essigsäure auf. Berberonsäure wird auch durch Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, verändert. Des Mangels an Material halber, konnte aber das Studium dieser Reaction nicht weiter verfolgt werden.

Hlasiwetz und von Gilm[1]) haben durch Verschmelzen des Berberins mit Aetzkali eine Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_4$ erhalten, welche sie als Homologes der Protocatechusäure bezeichnen. Mit dieser Säure dürfte die Berberonsäure in keinem Zusammenhange stehen, denn sonst hätte wohl das Schmelzen dieser Säure mit Kali ein darauf hinweisendes Resultat ergeben. Vielmehr scheint die Berberonsäure in nächster Beziehung zur Pyridendicarbonsäure $C_8H_5NO_4$ von Devar[2]) zu stehen, von der Ramsay[3]) auch gefunden hat, dass sie mit Eisenvitriol eine rothe Färbung giebt.

Die Berberonsäure könnte vielleicht als Pyridintricarbonsäure,

$$C_5H_2N \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH, \\ COOH \end{array} \right.$$

betrachtet werden.

Ein Vergleich der Berberonsäure mit der Oxycinchomeronsäure schien mir um so nothwendiger, als die Zusammensetzung der beiden Säuren nur im Stickstoffgehalt eine wesentliche Differenz zeigt, und weil die beiden nach der Eisenreaction für identisch gehalten werden konnten.

	Berberonsäure, $C_8H_5NO_6$:	Oxycinchomeronsäure, $C_{11}H_8N_2O_8$:
C	45.49	44.59
H	2.37	2.70
N	6.63	9.26.

Die Oxycinchomeronsäure zersetzt sich, wie die Berberonsäure, schon lange bevor sie noch schmilzt. Sie enthält auch Krystallwasser, welches sie bei 105° vollständig verliert. Ich muss einige Angaben nachtragen, da dieselben meiner citirten Abhandlung über das Cinchonin nicht beigegeben sind.

Der Wassergehalt betrug:

	I	II	$C_{11}H_8N_2O_8 + 2H_2O$
H_2O	11.40	10.91	10.84.

---

[1]) Ber. d. k. Akad. d. Wissenschaften 49, 1.

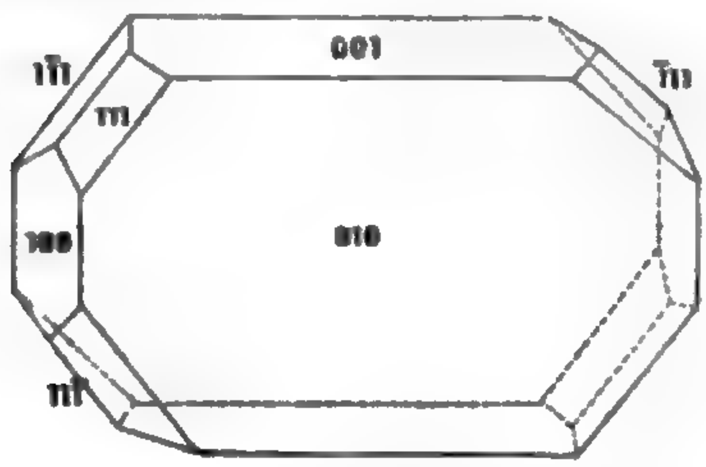
[2]) Zeitschrift f. Chem. 1870.

[3]) Phil. Mag. 1877, 246.

Zunächst bemühte ich mich, die Oxycinchomeronsäure auch in messbaren Krystallen zu erhalten, um auch einen krystallographischen Vergleich anzustellen. Die meist in dünnen Blättchen krystallisirende Säure kann in grossen Individuen erhalten werden, wenn man sie aus einer wässrigen Lösung, der man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, langsam sich abscheiden lässt.

Die Oxycinchomeronsäure krystallisirt dann mit dem angegebenen Wassergehalte.

Die Messung verdanke ich ebenfalls der Freundlichkeit des Herrn Ditscheiner.



Krystallsystem: prismatisch.
$a : b : c = 1 : 0.8772 : 0.5767.$

Beobachtete Flächen:
100, 001, 010, 111.

Die Fläche 010 besonders stark entwickelt, so dass die übrigen Flächen nur sehr klein und die Krystalle selbst plattenförmig sind. Auch spitzen sich die Flächen 010 und $0\bar{1}0$ gegen 100 und $\bar{1}00$ keilförmig zu, so dass 010 und $0\bar{1}0$ nur sehr schmal entwickelt auftreten.

	Beobachtet	Berechnet
001 : 111	= 41° 10′	*
010 : 111	= 60° 20′	
100 : 111	= — —	64° 16′
111 : $11\bar{1}$	= 59° 24′	59° 20′
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	= 82° 15′	82° 20′
111 : $\bar{1}11$	= — —	51° 28′.

Das Kalksalz der Oxycinchomeronsäure, so dargestellt wie jenes der Berberonsäure, enthält ebenfalls Krystallwasser, welches erst bei 150° vollständig ausgetrieben wird. Es krystallisirt aber nur in blumenkohlartigen, verwachsenen, harten Krystallkrusten.

Die Wasserbestimmungen ergaben

	I	II	$C_{11}H_4Ca_2N_2O_8 + 7H_2O$
H_2O	25.59	25.64	25.30.

Endlich habe ich zum Vergleiche noch das Cadmiumsalz dargestellt. Man erhält dasselbe, wenn man die Lösung der Säure mit kohlensaurem Cadmium absättigt, wobei das fast ganz unlösliche Salz in Form eines feinkörnigen, weissen, krystallinischen Pulvers herausfällt. Den Niederschlag erwärmt man zur Entfernung des überschüssigen Carbonats mit verdünnter Essigsäure, in welcher die Cadium-

verbindung der Oxycinchomeronsäure unlöslich ist. Es enthält ein Molekül Wasser.

Die Bestimmungen ergaben:

		$C_{11}H_4Cd_2N_2O_8$
Cd	43.31	43.41.
		$C_{11}H_4Cd_2N_2O_8 + H_2O$
H_2O	12.14	12.24.

Folgende Zusammenstellung möge die Unterschiede der beiden Säuren besonders hervorheben.

	Oxycinchomeronsäure	Berberonsäure
Krystallsystem	prismatisch	triklin
Wassergehalt .	10.84 pCt. verwittert nicht	14.57 pCt. verwittert sehr bald
Kalksalz . . .	nur in blumenkohlartigen Krusten, die 25.3 pCt. H_2O enthalten	biegsame, feine Nadeln, welche 21.1 pCt. Wasser enthalten
Cadmiumsalz .	weisses, krystallinisches Pulver mit 12.2 pCt. H_2O	atlasglänzende Nadeln, enthalten 8.73 pCt. H_2O
	durch essigsaures Kupfer schon in der Kälte fällbar	nur in der Hitze fällbar, beim Abkühlen tritt Lösung des gebildeten Niederschlags ein

Schwefelsaures Eisen färbt die Lösungen beider roth.

Ich will zum Schlusse noch hervorheben, dass das bemerkenswertheste Verhalten aller durch die Oxydation bisher aus den Alkaloiden erhaltenen, stickstoffhaltigen Säuren (mit Ausnahme der Chinol- und Cinchoninsäure, welche Chinolin geben) darin besteht, bei der trockenen Destillation ihrer Kalksalze Pyridin zu liefern. Offenbar wird man einen Einblick in die Natur dieser Säuren erst dann gewinnen können, wenn die Constitution der Pyridinbasen mehr aufgehellt sein wird.

Zu diesem Behufe habe ich bereits eine Untersuchung dieser Letzteren und des sogenannten animalischen Theers auf breitester Basis begonnen, soweit sich nicht Ramsay dieses Gebiet vorbehalten hat.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

---

105. L. Barth u. J. Schreder: Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf Phenol und die Synthese des Phloroglucins.

[Der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 6. Febr. 1879.]
(Eingegangen am 4. März 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als vor einigen Jahren der Eine von uns die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure studirte, machte er die Beobachtung, dass bei dem Versuche, das Kali durch Natron zu substituiren, der Verlauf des Processes sich anders gestalte. Die Beobachtung

wurde damals nicht weiter verfolgt. Als wir nun vor kurzer Zeit die Produkte, welche das Phenol in der Kalischmelze liefert, näher untersucht hatten, lag der Gedanke nahe, zu erforschen, wie sich wohl bei dieser Reaction das Natron verhalten würde. Wir haben dieselbe ausgeführt; die dabei erhaltenen Resultate sind überraschend und haben auch für diesen Fall die verschiedene Wirkung von Kali und Natron eclatant dargelegt, wie sie ja auch bei anderen Versuchsreihen von Kolbe, Ost u. a. beobachtet wurde.

Schmilzt man Phenol mit der sechsfachen Menge käuflichen Natronhydrats [1]), so bemerkt man, dass das gebildete Phenolnatrium lange Zeit auch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schichte auf dem geschmolzenen Natronhydrat schwimmt. Nach und nach jedoch beginnt ein leichtes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoff, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige, homogene Masse verwandelt. Nachdem dieses Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum schon einzusinken beginnt, entfernt man das Feuer. Man trägt die Schmelze in verdünnte Schwefelsäure ein, und trennt eine in beträchtlicher Quantität sich ausscheidende, schwarze, krümliche Masse durch Filtration. Das wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Filtrat hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine syrupöse, in kurzer Zeit Krystalle ansetzende Masse. Ihr Gewicht betrug ca. 20 pCt. des angewendeten Phenols. Zur Entfernung etwa gebildeter Säuren wurde dieselbe mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt erwärmt. Neuerdings mit Aether ausgeschüttelt, ging fast alles in denselben über, und nur äusserst geringe Mengen von Barytsalzen blieben in der wässerigen Lösung. Diese war dunkelbraun gefärbt und wurde für sich, wie weiter unter angegeben, verarbeitet.

Die ätherische Lösung der Hauptprodukte, nach dem Abdestilliren des Aethers einige Tage der Ruhe überlassen, schied eine ziemlich reichliche Krystallisation ab, die mittelst der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt wurde. Die erhaltenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Die zuerst anschiessenden, tafelförmigen Krystalle waren mit einer geringen Menge feiner, flacher Nadeln durchsetzt, während die späteren Krystallisationen davon frei waren. Diese Nadeln konnten auch durch wiederholtes fractionirtes Krystallisiren nie ganz rein erhalten werden, und ihre Menge war überdies so gering, dass von einer näheren Untersuchung derselben abgesehen werden musste. Die Hauptmasse, welche in den genannten Tafeln und Blättchen krystallisirte, erwies sich als Phloroglucin. Alle physikalischen Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Körpers beweisen

---

[1]) Wir operirten in geräumigen Silberschalen und verwendeten zu jeder Schmelze 100 g Phenol.

dies aufs Vollständigste. Seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett und die empfindlichen Reactionen, welche Weselsky[1]) und in jüngster Zeit Wiesner[2]) angegeben, zeigt er mit ausnehmender Schärfe. Der Geschmack ist rein süss. Er enthält 2 Moleküle Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_6H_6O_3$
C	56.78	56.80	57.14
H	4.60	4.79	4.76
			Ber. für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$.
H_2O	22.47	22.32	22.22.

Wir haben zum Vergleiche uns ganz reines Phloroglucin aus Maclurin dargestellt und es aufs Sorgfältigste mit dem aus Phenol dargestellten verglichen. Es zeigte sich vollkommen identisch. Nach den früheren Angaben soll der Schmelzpunkt des Phloroglucins bei 220° liegen, wir fanden für unser Präparat übereinstimmend mit dem aus Maclurin erhaltenen vollkommen reinen und farblosen 206° (uncorr.)[3]) und bemerken dies zur Berichtigung der bisherigen Angaben.

Die vom Phloroglucin abgesaugte Flüssigkeit wurde aus einer Retorte unter Einleiten von gespannten Wasserdämpfen destillirt, so lange bis der Rückstand eine dunkelbraune Farbe angenommen hatte. Es zeigte sich, dass auf diese Art eine Trennung der noch vorhandenen Substanzen nicht zu erreichen war. Um es kurz zu sagen, finden sich im Destillate neben unzersetztem Phenol sehr reichlich Brenzcatechin und Resorcin, im Rückstande dieselben Körper und ausserdem noch eine beträchtliche Menge Phloroglucin. Der Rückstand enthält überdies noch ein dickflüssiges, nicht krystallisirendes Oel, das erst bei Temperaturen, die über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegen, destillirt. Durch Fällung mit Bleiacetat und fractionirte Krystallisation wurden Brenzcatechin, Resorcin, und Phloroglucin getrennt. Die gereinigten Dihydroxylbenzole wurden an allen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Eisenreaction u. s. w. als solche erkannt. Zum Ueberflusse wurde auch noch von jedem eine Analyse ausgeführt.

1) Durch Bleiacetat fällbarer Körper (Brenzcatechin) krystallisirt wasserfrei, in rhombischen Prismen, zeigt den Schmelzpunkt 102°. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6O_2$.
C	65.25	65.45
H	5.39	5.45.

[1]) Diese Berichte XI, 216.

[2]) Sitzungsber. der Wiener Akademie B. 77, 1. Abth. Januarheft 1878.

[3]) Nicht ganz reines Phloroglucin färbt sich etwas unter der angegebenen Temperatur bräunlich, wird weich und sein Schmelzpunkt lässt sich nicht sehr genau bestimmen. Manchmal erscheint es erst bei 210—212° vollständig geschmolzen.

2) Der durch Bleiacetat nicht gefällte und von dem schwerer löslichen Phloroglucin sorgfältig getrennte Körper (Resorcin) mit dem Schmelzpunkt 109° zeigte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6O_2$.
C	65.45	65.45
H	5.16	5.45.

Der früher erwähnte braune Rückstand von der Destillation mit Wasserdämpfen wurde längere Zeit sich selbst überlassen, bis die krystallisationsfähigen Substanzen sich ausgeschieden hatten und entfernt werden konnten; dann für sich destillirt. Aus dem bis 300° Uebergegangenen konnte man noch leicht Brenzcatechin und Resorcin gewinnen, dann folgte oberhalb 360° ein nach dem Abkühlen sehr zäh und dick werdendes Oel. Dieses liess sich durch Behandeln mit Bleiacetat in einen dadurch fällbaren und einen durch dieses Reagens nicht fällbaren Körper trennen. Nach dem Entbleien und Eindampfen wurden beide wieder für sich destillirt und lieferten wieder dickflüssige Destillate ohne Spur von Krystallisation, in deren einem deutlich Brenzcatechin und in dem anderen Resorcin nachzuweisen war. Eine vollständige Trennung konnten wir nicht ausführen. Die Oele sind in Wasser ziemlich leicht löslich, nur in dem durch Bleizucker nicht fällbaren fand sich ein geringer, in Wasser schwer löslicher Antheil. Bei der notorischen Anwesenheit von Brenzcatechin und Resorcin in denselben und der Unmöglichkeit, sie krystallisirt zu erhalten, mussten wir auf die Ermittelung der Zusammensetzung verzichten. Der Gedanke lag nahe, dass diese Oele Diphenole, wahrscheinlich verschieden von den in der Kalischmelze erhaltenen seien. Wir konnten nur die Zinkstaubreaction versuchen, um uns darüber einigen Aufschluss zu verschaffen. In der That lieferten beide eine gewisse Menge Diphenyl, daneben aber auch andere Kohlenwasserstoffe, namentlich das durch Bleiacetat fällbare Oel einen bedeutend höher als Diphenyl schmelzenden. Eine Trennung konnte der geringen Quantität wegen nicht vorgenommen werden. Jedenfalls bleibt die Eigenschaft dieser hochsiedenden Körper, in Wasser relativ leicht löslich zu sein, bemerkenswerth. Die Gesammtmenge derselben betrug höchstens 2 pCt.

Sieht man von dem beim Ansäuern allerdings in beträchtlichen Quantitäten sich ausscheidenden, schwarzen, amorphen Körper ab und zieht die leicht zu charakterisirenden Körper in Betracht, so ergiebt sich, dass gegen die Oxydationsprodukte die Condensationsprodukte auffallend in den Hintergrund treten. Wir können zwar über die relative Menge der ersteren nur beiläufige Angaben machen, da wie gesagt die Trennungsmethoden nicht scharf sind, glauben aber uns von der Wahrheit nicht weit zu entfernen, wenn wir für das Gemisch

von Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin 10 bis 15 pCt. angeben, die ziemlich gleichförmig auf die drei Körper vertheilt erscheinen.

Die geringe Menge der früher erwähnten, an Baryt gebundenen Säuren wurde nach dem Zerlegen mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Auflösen des Rückstandes in Wasser erhielt man eine braune, sich zusehends zersetzende Lösung.

Bleiacetat erzeugt darin einen dunklen Niederschlag, der nach Entfernung des Bleis mittelst Schwefelwasserstoff eine ebenfalls dunkle, durch nichts zu entfärbende Flüssigkeit lieferte, die beim Eindampfen schwärzliche Häute ergab. Da auf diesem Wege die Säure nicht in passender Form zu erhalten war, und Alkalien und alkalische Erden sie noch dunkler färbten, wurde sie mit kohlensaurem Cadmium neutralisirt und das Filtrat im Vacuum zur Trockene gebracht. Aber auch so erhielt man nur einen amorphen, schwarzbraunen Rückstand, der zur Analyse nicht tauglich erschien. Seine Menge war verschwindend klein (aus 2000 g Phenol 0.5 bis 0.7 g). Das von Bleizucker nicht Gefällte wurde ebenfalls entbleit und eingedampft, um die Essigsäure zu verjagen. Als der geringe Rückstand (ebenfalls höchstens 0.5 bis 0.6 g) auf dem Wasserbade weiter erhitzt wurde, zeigte sich an den Rändern der Schale ein höchst geringer Anflug von wolligen Nädelchen. Die wässerige Lösung gab noch Phloroglucinreaction, was durch den Umstand erklärlich wird, dass wässerigen, namentlich neutralen oder schwach alkalischen Flüssigkeiten, die letzten Spuren von Phloroglucin nur äusserst schwierig durch Aether entzogen werden. Die Säure von dem Phloroglucin zu trennen, gelang bei der kleinen Menge nicht.

Die ganze Behandlung des ursprünglichen Aetherauszuges mit Bariumcarbonat erscheint somit wohl überflüssig, da sie die Operationen vermehrt und die Ausbeute an den in wässeriger Lösung ziemlich luftempfindlichen, mehratomigen Phenolen nur zu verringern geeignet ist.

Die Eingangs erwähnte, krümliche, schwarze Masse, welche sich beim Absättigen der ursprünglichen Schmelze mit Schwefelsäure abschied, beträgt über 40 pCt. des angewendeten Phenols. Beim neuerlichen Verschmelzen mit Aetznatron liefert sie in geringen Mengen wieder die früher beschriebenen Produkte. Der grösste Theil scheidet sich schon während des Schmelzens in schwarzen, klumpigen Massen ab, die auch beim Ansäuern ungelöst bleiben. Diese wie verkohlt aussehende Substanz löst sich zwar noch grösstentheils in Alkalien, ist aber in keiner Weise in eine zur Untersuchung taugliche Form zu bringen. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie etwas Diphenyl.

Wie schon erwähnt, erscheint die Reaction des schmelzenden Natronhydrats auf Phenol vorwiegend als ein Oxydationsprocess, analog

etwa der Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Benzoësäure, der verschiedenen Purpurine aus gewissen Bioxyanthrachinonen u. s. w. Neu erscheint, so viel uns bekannt ist, dass auch die Einführung von zwei Hydroxylen auf einmal gelingt, wie die Bildung von Phloroglucin darthut.

Diese Bildung von Phloroglucin aus Phenol ist, abgesehen davon, dass dieselbe vielleicht zu einer bequemen Methode, diesen immerhin noch schwer zu beschaffenden Körper darzustellen, vervollkommnet werden kann, darum besonders interessant, weil sie die erste synthetische dieser im Pflanzenreiche so verbreiteten Substanz ist und den directen Beweis für die aromatische Natur desselben liefert, der bisher in keiner Weise erbracht worden war.

Diesen Beweis können wir durch eine zweite Synthese des Phloroglucins vervollständigen, welche theoretisch noch interessanter ist, und welche wieder die grosse Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron treffend illustrirt.

Die von Senhofer zuerst beschriebene Benzoltrisulfosäure lässt nach späteren Versuchen desselben [1]) durch fortgesetzte Einwirkung von schmelzendem Kali bei verschiedenen Temperaturen zuerst eine, dann auch eine zweite SHO_3-Gruppe durch Hydroxyl ersetzen, und gibt so einestheils eine neue (β)-Phenoldisulfosäure, anderntheils eine Bihydroxylbenzolmonosulfosäure; den dritten Schwefelsäurerest in der Kalischmelze zu eliminiren und durch Hydroxyl zu ersetzen gelang nicht, die Substanz wurde dabei stets fast vollständig verbrannt.

Schmelzendes Aetznatron verhält sich anders. Erhitzt man die Trisulfosäure mit einem Ueberschusse von Natronhydrat, so tritt bald gelindes Schäumen ein, das allmälig stärker wird, so dass man das Erhitzen mässigen muss, um ein Uebersteigen hintanzuhalten. Man erhält kurze Zeit im Schmelzen, lässt erkalten und bringt den weissen Kuchen in verdünnte Schwefelsäure. Er löst sich fast ohne jede Spur von Trübung farblos auf unter massenhafter Entwickelung von schwefliger Säure. Man filtrirt nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Natriumsulfat und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine gelbliche, krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umkrystallisiren und Entfärben mittelst Thierkohle gereinigt wurde. Die anschiessenden Krystalle waren farblos, zeigten die Formen des Phloroglucins, den süssen Geschmack und sämmtliche Reactionen desselben sowie einen Schmelzpunkt von 206°. Sie enthalten lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Die Analyse gab folgende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56.98	57.17	57.14
H	4.97	4.90	4.76
			Berechnet für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$
H_2O	22.27	22.23	22.22.

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. Wien Bd. 78, Abth. 2, Octoberheft 1878.

Die Ausbeute an Phloroglucin beträgt 25 bis 30 pCt. der theoretischen. Andere feste Produkte entstanden bei der Reaction in nachweisbarer Menge nicht. Es scheint also, dass durch Natronhydrat sämmtliche Sulfogruppen gleichzeitig ausgelöst und durch Hydroxyle ersetzt werden, wenn auch bei diesem allerdings energischen Eingriffe ein grosser Theil der Trisulfosäure verbrannt wird.

Die mitgetheilten Resultate fordern zu einem eingehenden Studium der Natronschmelze auf, die, sowohl was directe Oxydation als Substitution betrifft, manche neue und interessante Thatsachen in Aussicht stellen. — Die Versuche hierüber werden fortgesetzt.

Wien, I. Universitätslaboratorium.

---

106. M. Fileti: Ueber das Cinchonin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 4. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn eine auf 4 l verdünnte, schwach salzsaure Lösung von 15 g Cinchonin mit Chlorgas gesättigt, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so scheidet sich an den Gefässwandungen eine weiss oder schwach gelblich gefärbte Substanz ab, jedoch nur in seltenen Fällen ist dieselbe deutlich krystallinisch. Man kann das erhaltene Produkt abfiltriren und die wässerige Flüssigkeit aufs Neue mit Chlor sättigen, wodurch eine abermalige Abscheidung von Substanz erzielt wird; auch bei noch öfterer Wiederholung dieser Operation werden noch gewisse Mengen des neuen Körpers erhalten. Man erhält so nach beendigter Reaction (nach etwa 5—6 Tagen) etwa 15 g des neuen Körpers.

Derselbe ist seiner Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wegen, sehr schwierig zu reinigen. Nur von Eisessig wird er gelöst, und Wasser fällt ihn aus dieser Lösung jedoch in einem nicht sehr einladenden Zustande. Von der anscheinend reinsten Portion machte ich eine Chlorbestimmung welche 52.6 pCt. Chlor ergab. Wäre man sicher, ein einheitliches Produkt in Händen zu haben, so könnte man vielleicht annehmen, es mit dem salzsauren Salze eines Additionsprodukts des Bichlorcinchonins mit Chlor zu thun zu haben.

Einer Formel $C_{19}H_{20}Cl_2N_2OCl_6 . HCl$ würden 52.16 pCt. Chlor entsprechen.

Als ich anstatt des Chlors das Brom[1]) anwandte, erhielt ich günstigere Resultate. Erhitzt man während mehrerer Tage ein Ge-

---

[1]) Einen Theil des angewandten Broms hatte ich mir selbst aus reinem Bromkalium mit Chromsäuregemisch bereitet, ein anderer Theil war das käufliche, schwach chlorhaltige Produkt, und ausserdem wandte ich auch das von mir bereitete Brom unter Jodzusatz an. Mit diesen 3 Bromsorten erhielt ich stets die gleichen Resultate.

misch von Cinchonin, Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C., so findet starke Kohlensäureabspaltung statt, welche jedoch, wie ich glaube, nicht auf eine Oxydation sondern auf einen Bromirungsprocess zurückzuführen ist, ähnlich dem, wie er von Merz, Weith, Gessner, Wahl und Anderen beobachtet worden ist. Ich glaube daher, dass der Zusatz von Wasser zu dem Brom überflüssig war, und werde in Zukunft mich nur jodhaltigen Broms bedienen. Es ist nicht meine Absicht, hier eine vollständige Darlegung meiner Versuche zu geben, über welche ich überdies noch nichts veröffentlicht hätte, wären nicht mehrere Fachgenossen augenblicklich mit den Chinaalkaloiden beschäftigt.

In dem Wasser, welches sich beim Oeffnen der Röhre in denselben befindet, habe ich Bromammonium nachgewiesen. Diese wässerige Flüssigkeit ist in den Röhren von einer Krystallmasse durchsetzt, in welcher sich gelbe und weisse Individuen unterscheiden lassen.

Ausserdem beobachtete ich einen harzartigen Körper und ein amorphes Produkt, welches letzteres sich in Kalilauge löste und durch Säuren wiederum in braunen Flocken gefällt wurde.

Die gelbe Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, nur von heissem Chloroform wird sie reichlich aufgenommen und krystallisirt hieraus beim Erkalten wieder aus. Es ist jedoch unthunlich dieselbe auf diesem Wege zu reinigen, denn das Produkt bleibt stets mit dem hartnäckig anhaftenden Harze gemengt; es ist daher nothwendig, das Produkt zwei bis dreimal in einem Kohlensäurestrom (bei einer Temperatur von ca. 190—200° fängt die Sublimation an, bei 250° C. vollendet sie sich rasch) umzusublimiren, und dabei zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Operationen die Krystalle mit Aether zu waschen. Auf diese Weise erzielt man gelbe, stark glänzende Blättchen, welche sich bei der Analyse als ein bromirter Kohlenwasserstoff erwiesen [1]).

C	17.45	—	—
Br	82.50	82.2	82.9
	99.95.		

Das Verhältniss zwischen der Anzahl von Kohlenstoff- und Brom-Atomen ist demnach wie 1,4 : 1 oder wie 7 : 5 oder auch wie 14 : 10. Ich halte es demnach für wahrscheinlich, ein Perbromanthracen, $C_{14}Br_{10}$, in Händen zu haben, welches

C	17.35
Br	82.65
	100.00

verlangt und durch directe Bromirung des Kohlenwasserstoffs noch

[1]) Das bei der Verbrennung erhaltene Wasser wog 4 mg, was 0.2 pCt. Wasserstoff entsprechen würde. Ich habe dasselbe daher vernachlässigt.

nicht erhalten wurde. Diehl erzielte ein Produkt von der Formel $C_{14}Br_8H_2$, aber es ist wohl möglich, dass aus der Existenz einiger Seitenketten im Anthracen ein neuer Gleichgewichtszustand sich ergebe, welcher eine vollständige Bromirung des Kerns erlaubt. Uebrigens ist das Aussehen der Krystalle und ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und beim Erhitzen übereinstimmend mit dem, was Diehl von seinen Brom- und Chloranthracenen angiebt. Um jedoch die Natur meines Körpers definitiv aufzuklären, ist es nöthig, sich weiteres Material zu verschaffen, wovon ich nur soviel besass, als zu den Analysen ausreichte.

Bei einer meiner Brombestimmungen erhielt ich eine zu geringe Menge Brom, und es ist mir nicht klar, ob ich jenen Umstand einem Verlust bei der Analyse zuzuschreiben habe. Trotzdem halte ich es für sicher, es mit einem Anthracenderivat zu thun zu haben und glaube demnach, dass die Anthracengruppe den Hauptkerns des Moleküls des Cinchonins und vielleicht auch des Chinins und noch anderer Alkaloide ausmacht.

Die weisse, krystallisirte Substanz, von welcher ich am Anfange sprach, ist Perbromäthan. Ich besass davon zu einer Analyse nicht genug, jedoch habe ich es an seiner Eigenschaft, sich bei 200—210° in Brom und C_2Br_4 (Schmpkt. 53°) zu zersetzen, und an seinen Löslichkeitsverhältnissen erkannt.

Ob sich neben den angeführten Substanzen noch andere bei der Bromirung des Cinchonins bilden, kann ich vorerst nicht angeben, jedoch gedenke ich mich hierüber zu belehren, wenn ich, wie ich die Absicht habe, die angeführten Versuche in grösserem Maassstabe wiederholen und sie auch auf die dem Cinchonin nahestehenden Alkaloide ausdehnen werde.

Es sind dies Versuche, welche sehr zeitraubend sind, denn die Darstellung der geringen Menge vorhandener Substanz hat mich mehrere Monate in Anspruch genommen.

Rom, Istituto chimico, 2. März 1879.

---

107. O. Hesse: Notiz über Conchininsulfat.

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurde früher[1]) von mir nachgewiesen, dass die grüne Fluorescenz, welche Schaer an einer längere Zeit aufbewahrten Auflösung von „Chinidinsulfat in Chloroform“ beobachtete, nicht durch Conchininsulfat veranlasst sei, wie Schaer behauptete, sondern event. durch Cinchonidinsulfat, indem nur dieses Sulfat (abgesehen von Spuren

[1]) Diese Berichte XI, 1166.

Chininsulfat) in der fraglichen Lösung enthalten war. Vergleichshalber habe ich damals auch eine Auflösung von Conchininsulfat in Chloroform in Bezug ihres Verhaltens zu diffusem Licht geprüft und gefunden, dass dieselbe nach Verlauf von einigen Monaten eine äusserst schwache, grüne Fluorescenz angenommen hatte, also sich anders verhielt, als Schaer's Lösung.

Ich habe nun meine Lösung weiter beobachtet. Nach abermals vier Monaten (Sept. 1878) zeigte dieselbe eine deutliche Zunahme dieser Fluorescenz. Zu dieser Zeit wurde die fragliche Lösung vor eine weisse Fläche gestellt. Alsbald nahm die Fluorescenz bedeutend zu und ist gegenwärtig fast ebenso stark wie jene von Schaer's Lösung. Hierbei hat sich das Conchinin nicht wesentlich verändert.

Wird diese Lösung mit kaltem Wasser geschüttelt, so nimmt dasselbe ausser der grün fluorescirenden Substanz das Conchinin (als Sulfat) auf, welches dann mittelst Jodkalium nachzuweisen ist. [1])

---

108. Peter Griess: Bemerkungen zu der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt „Ueber einige Azoverbindungen" [2]).

(Eingegangen am 10. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der angeführten Abhandlung beschreiben die HH. Weselsky und Benedikt neben anderen auch mehrere Azoderivate, welche sie durch Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol und ähnlichen Verbindungen auf Naphtylamin erhalten haben.

Ich möchte mir hierzu die Bemerkung erlauben, dass ich diese Reaction schon vor langer Zeit bearbeitet habe, und bereits im Jahre 1864 [3]) habe ich in meiner Abhandlung über Diazobenzol die von Weselsky und Benedikt Azobenzolnaphtylamin benannte Base unter dem Namen Diazobenzolamidonaphtol ausführlich beschrieben. Der lange Zeitraum von 15 Jahren, welcher seit jener Veröffentlichung verflossen ist, mag die entschuldbare Ursache sein, dass diesen Forschern die Existenz meiner diesbezüglichen Versuche unbekannt geblieben ist.

---

[1]) Bezugnehmend auf die neuliche Erklärung von Hrn. Rice (diese Berichte XII, 42) bemerke ich, dass das Wort „Conchinin" ins Englische mit „conquinine" oder „conquinia", „Diconchinin" mit „diconquinine oder „diconquinia" und „Conchinamin" mit „conquinamine oder „conquinamia" zu übersetzen ist. Jede andere Uebersetzung dieser Bezeichnungen ist unrichtig, eventuell als eine Abänderung derselben zu betrachten. Im letzteren Falle können dadurch irrthümliche Auffassungen veranlasst werden, wie z. B. wenn „Conchinin" mit „quinidine" übersetzt wird, da man in der englischen Literatur wie im englischen Handel nach meinen Beobachtungen unter „quinidine" keineswegs ausschliesslich Conchinin versteht.

[2]) Diese Berichte XII, Heft 8, Seite 226.

[3]) Phil. Trans. 1864, S. 679 und auch Ann. Chem. Pharm. 137, 61.

Ob die oben erwähnte Verbindnng, wofür ihre allgemeinen Eigenschaften wohl sprechen dürften, eine Azo- oder wie ich damals angenommen habe, eine Diazoverbindung ist, wage ich auch jetzt noch nicht mit voller Sicherheit zu entscheiden und behalte mir vor, auf diese Frage später zurückzukommen.

Wie alle derartigen Verbindungen, ist auch diese Base durch stark färbende Eigenschaften ausgezeichnet, doch steht ihrer praktischen Verwendung als Farbstoff ihre grosse Schwerlöslichkeit in Wasser hinderlich entgegen; ich habe jedoch die Ueberzeugung, dass ihre Sulfosäure, die ich neben anderen ähnlichen Verbindungen ebenfalls schon vor geraumer Zeit entdeckt habe, und welche nach der Formel $C_{16}H_{13}N_3SO_3$ zusammengesetzt ist, als rothgelber Farbstoff verwendet werden kann.

Man stellt diese in der Weise dar, dass man eine wässerige Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit einer äquivalenten Menge Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure dargestellt), vermischt, diese Mischung dann einige Zeit sich selbst überlässt und darauf zum Kochen erhitzt. Nach ihrer Reinigung bildet die Säure mikroskopische, braunviolette Nädelchen, die selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Ihre Salze sind in der Regel durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Selbst ihre verdünntesten, wässerigen Lösungen werden durch überschüssiges Kali orangefarben, durch Mineralsäuren tief magentaroth gefärbt.

Ich würde die vorerwähnten Thatsachen kaum einer besonderen Besprechung für werth befunden haben, wenn sie mir nicht eine passende Gelegenheit geboten hätten, hier gleichzeitig einer neuen Reaction auf die salpetrige Säure Erwähnung zu thun, die an Empfindlichkeit selbst die früher von mir mitgetheilte Prüfung vermittelst Phenylendiamin [1]) noch übertrifft.

Versetzt man nämlich eine Flüssigkeit, welche auch nur Spuren von salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung und ungefähr 10 Minuten nachher mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung. Der Verlauf der Reaction ist nach dem Obigen leicht verständlich. Die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure führt die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung über, die sich dann mit dem Naphtylamin zu dem vorerwähnten Farbstoff verbindet, durch welchen die Rothfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird.

Es ist ein ausserordentlich schönes Experiment, auf diese Weise die salpetrige Säure im Speichel nachzuweisen und wegen seiner

---

[1]) Diese Berichte XI, 624.

leichten Ausführbarkeit wohl geeignet, als Vorlesungsversuch verwendet zu werden.

Es ist zweckmässig, den Versuch in einem hohen Glascylinder, welchen man in die Nähe eines Fensters auf einen Bogen weisses Papier stellt, auszuführen und den Speichel vorher mit dem 5—10fachen Volumen Wasser zu verdünnen. Fügt man demselben nun die eben genannten Reagentien zu, so wird er schon nach kurzer Zeit intensiv magentaroth gefärbt.

Die Angaben Schönbein's, dass auch im Harn salpetrige Säure vorkomme, habe ich nicht bestätigt gefunden, was sich daraus ergiebt, dass die angeführten Reagentien keine Einwirkung darauf zeigen.

Ich möchte diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne noch auf einen andern Irrthum aufmerksam zu machen, welcher sich in der Abhandlung der HH. Weselsky und Benedikt vorfindet: Sie erwähnen nämlich darin beiläufig das Oxyazobenzol und schreiben dessen Entdeckung den HH. Kekulé und Hidegh zu, was übrigens, wie ich bemerkt habe, auch schon mehrfach von anderen Chemikern geschehen ist.

Thatsache ist nun, dass ich diese Verbindung schon im Jahre 1864 durch Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf salpetersaures Diazobenzol erhalten und ebenfalls in meiner oben angeführten Abhandlung genau beschrieben habe. Fünf Jahre später [1]) habe ich das Oxyazobenzol noch auf andere Weise, nämlich durch Schmelzen von Azobenzolsulfosäure mit Kalihydrat, gewonnen und ihm in Folge dieser Bildungsweise den Namen Azobenzolalkohol beigelegt, welcher in der That seiner Constitution in der richtigen Weise Ausdruck verleiht.

Erst nachher, im Jahre 1870 [2]), ist diese Verbindung auch von Kekulé und Hidegh durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Phenolkalium dargestellt worden, welche Reaction, wie jene ausdrücklich hervorheben, im Wesentlichen derjenigen gleichkommt, nach welcher ich sie zuerst erhalten habe.

Schon bei der ersten Beschreibung des Oxyazobenzols habe ich auch auf die Farbstoffnatur desselben aufmerksam gemacht [3]), und in der That kann es auch als der zuerst bekannt gewordene Vertreter der grossen Reihe von Oxyazokörpern betrachtet werden, welche namentlich in Form ihrer Sulfosäuren und Nitroverbindungen besonders in der neueren Zeit eine so grosse Wichtigkeit für die Farbentechnik erlangt haben.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 212.
[2]) Diese Berichte III, 233.
[3]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 137, S. 88.

109. Oscar Jacobsen: Ueber Isocymol (Paramethylcumol).

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]
(Eingegangen am 10. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Am Schlusse einer Mittheilung über die Synthese des Cymols aus Parabromtoluol und Normalpropyjodid[1]) erwähnte ich, dass der Versuch einer analogen Darstellung des Paraisopropyltoluols mich ebensowenig wie früher Fittig und Hoogewerff zu dem gewünschten Resultat geführt habe.

Die Kenntniss des genannten Kohlenwasserstoffs erschien mir aber insofern unbedingt erforderlich, als bei allen bisherigen Arbeiten, welche über die Natur der Propylgruppe im Cymol Aufschluss geben sollten, die Möglichkeit einer Täuschung durch eine vielleicht überaus grosse Aehnlichkeit zwischen den betreffenden Derivaten des Parapropyl- und des Paraisopropyltuols nicht ausgeschlossen war. Namentlich schien die von Kraut[2]) ausgeführte Darstellung des Cymols aus Cuminalkohol den Gedanken an eine solche täuschende Aehnlichkeit zwischen den Bariumsalzen der Cymolschwefelsäure und der Isocymolschwefelsäure nahe zu legen.

Nach dem vergeblichen Versuch, Isopropyl in Toluol einzuführen, sah ich mich auf den umgekehrten Weg, auf die Einführung von Methyl in Cumol, angewiesen.

Die Möglichkeit, das Methyl hierbei in die Parastellung zu bringen, war vorläufig garantirt durch die Beobachtung von Meusel[3]), welcher durch Einwirkung von Brom auf Cumol ein zu Parabrombenzoësäure oxydirbares Monobromcumol erhielt.

Zur Darstellung des erforderlichen Cumols wurden je 15 g reiner Cuminsäure zunächst mit 50 g gebranntem Kalk innig gemengt, dann 50 g grober Eisenfeile hinzugemischt und das Ganze aus einer im Sandbad stehenden Glasretorte destillirt.

Durch den Zusatz der Eisenfeile werden die Uebelstände, welche in der schlechten Wärmeleitung und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, völlig vermieden. Die gleichmässige Destillation des Cumols vollendet sich bei verhältnissmässig niederer Temperatur, und die Glasretorte kann unbegrenzt oft für neue Operationen wieder benutzt werden. In zehn derartigen Operationen wurden aus 150 g Cuminsäure 99 g Rohcumol erhalten.

Die wiederholte Fractionirung über Natrium lieferte neben weniger reinen Antheilen 80 g vollständig zwischen 151 und 152.5° übergehendes Cumol.

---

[1]) Diese Berichte XI, 2051.
[2]) Annal. d. Ch. 192, S. 225.
[3]) Inaug. Dissert. Göttingen 1867, S. 29.

In diesen 80 g reinen Cumols wurden 10 g Jod aufgelöst und zu der im Schnee stehenden Lösung sehr langsam 107 g Brom hinzugetröpfelt. Die mit Kalilauge gewaschene Flüssigkeit wurde zuerst im Wasserdampfstrom, dann, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium, für sich destillirt. Das Destillat war ohne Weiteres fast reines Monobromcumol, welches wesentlich zwischen 216 und 217.5° und fast bis zum letzten Tropfen bis 219° überging.

Seine Menge betrug 110 g, während Meusel ohne Anwendung von Jod wegen reichlicher Substitution in der Seitenkette aus 100 g Cumol nur 10 g Monobromcumol erhielt.

Ein kleiner Theil des Monobromcumols wurde durch anhaltendes Schütteln mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat bei 100° vollständig oxydirt. Die entstandene Säure erwies sich als Parabrombenzoësäure. Ihr Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 252°, und selbst die aus der Mutterlauge erhaltenen letzten Antheile schmolzen nicht unter 248°.

Danach ist also, wie schon Meusel fand, das direct entstehende Monobromcumol die Paraverbindung, und zwar ohne eine irgend in Betracht kommende Beimengung von Isomeren.

Das Parabromcumol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, welche bei — 20° nicht fest wird und in ganz reinem Zustande bei 217° siedet. (Nach Meusel bei 218—220°).

Das spec. Gewicht fand ich bei 15° = 1.3014 gegen Wasser von gleicher Temperatur. (1.3223 bei 13° nach Meusel.)

Es wurden nun in zwei Kolben je 50 g Parabromcumol mit 60 g Methyljodid, 75 g trocknem Aether und 30 g Natrium versetzt.

Die Einwirkung war bei 0° zunächst sehr träge. Sie wurde durch Zusatz einiger Tropfen Essigäther entschiedener in Gang gebracht und durch Einstellen der Kolben in Schneewasser oder Herausheben in die Zimmertemperatur so geleitet, dass beständig ein mässiges Sieden des Aethers stattfand, welcher dann aus einem langen, aufwärts gerichteten Glasrohr zurücktropfte.

Nach beendigter Einwirkung zeigte sich, dass trotz des Ueberschusses an Methyljodid eine nicht unerhebliche Menge Cumol regenerirt war. Die Hauptmenge der vorhandenen Kohlenwasserstoffe ging aber bei der fractionirten Destillation erst zwischen 160 und 175° über.

Aus diesem Antheil wurden durch wiederholtes Destilliren über Natrium schliesslich 19 g des vollständig zwischen 170 und 173° übergehenden, neu entstandenen Kohlenwasserstoffs erhalten.

Ein kleiner Theil dieses Kohlenwasserstoffs wurde mit Chromsäure am aufsteigenden Kühler gekocht und lieferte hierbei, wie eben-

alls bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat, ausschliesslich Terephtalsäure.

Das Paramethylcumol zeigt einen dem des Cymols ähnlichen, vielleicht etwas gewürzhafteren Geruch. Es ist optisch inactiv.

Bei — 20° wird es nicht fest. In ganz reinem Zustande (aus seinem krystallisirten Sulfamid abgeschieden) siedet es unter 765 mm Druck bei 171—172°. (Cymol siedete an dem Thermometer bei 175—175.5°.)

Das spec. Gewicht fand ich bei 0° = 0.8702. (Das des Cymols = 0.8718.)

Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird der Kohlenwasserstoff, ganz wie das Cymol, bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen, bei 90—100° aber schnell und vollständig gelöst.

Es entstehen hierbei zwei Sulfonsäuren, deren Bariumsalze sich durch Benutzung ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit leicht trennen lassen.

Das Bariumsalz der in weit überwiegender Menge entstehenden Sulfonsäure scheidet sich zuerst aus und bildet zunächst warzige Massen, die aus fast mikroskopischen, feinen Nadeln bestehen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man es beim Verdunsten seiner Lösung in deutlicheren Nadeln, die zu lockeren, warzenförmigen oder sternförmigen Gruppen vereinigt sind. Beim langsamen Erkalten seiner heissen Lösung in geschlossenen Gefässen bildet es längere, immer aber haarfeine Nadeln, die als lose verfilzte Masse die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Dem cymolschwefelsauren Barium ist das Salz durchaus nicht ähnlich. Es unterscheidet sich von demselben auch durch geringeren Krystallwassergehalt und grössere Löslichkeit.

1.6790 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 120° 0.0542 g Wasser, = 3.23 pCt.

1.1430 g verloren bei 130° 0.0356 g Wasser, = 3.11 pCt. und gaben dann 0.4596 g SO_4Ba, = 23.62 pCt. Barium.

Danach kommt dem Salz die Formel $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Ba + H_2O$ zu, welche 3.10 pCt. Wasser und 23.58 pCt. Barium verlangt.

100 Thle. Wasser lösen bei 0° 4.28 Thle., bei 12—14° 4.68 Thle. des krystallisirten Salzes, d. h. mehr als das Doppelte von der Menge, welche von cymolschwefelsaurem Barium gelöst werden würde.

Lässt man gemischte Lösungen von cymolschwefelsaurem und isocymolschwefelsaurem Barium verdunsten, so kann das erstere Salz in den zuerst krystallisirenden Antheilen an seinen charakteristischen Formen auf den ersten Blick erkannt werden.

Das Kupfersalz, welches dem beschriebenen Bariumsalz entspricht, ist leicht löslich und krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen, hellblauen, rhombischen Tafeln. Bei schneller Ausscheidung aus con-

centrirter Lösung bildet es eine aus dicht über einander geschobenen, rhombischen Blättern bestehende, schön seidenglänzende Krystallmasse. Es enthält 4 Mol. Krystallwasser.

0.5810 g des luftrocknen Salzes verloren bei 120° 0.0750 g Wasser, = 12.91 pCt. Die Formel $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Cu + 4H_2O$ verlangt 12.83 pCt.

Das wasserfreie Salz ist grünlich weiss.

Aus dem umkrystallisirten Kupfersalz habe ich durch Erhitzen mit Barytwasser nochmals das Bariumsalz dargestellt und es durchaus mit den oben beschriebenen Eigenschaften wieder erhalten.

Das zum Vergleich dargestellte cymolschwefelsaure Kupfer enthält zwar auch 4 Mol. H_2O, krystallisirt aber bei Weitem weniger gut, als jenes isomere Kupfersalz. Man erhält es in undeutlich krystallinischen Warzen oder höchstens als eine aus unregelmässigen Blättchen bestehende, hellblaue, lockre Krystallmasse.

Das isocymolschwefelsaure Natrium bildet leicht lösliche, blättrige Krystalle[1]). Ein Theil desselben wurde durch Phosphorpentachlorid in das Säurechlorid und dieses durch Ammoniak in Sulfamid übergeführt.

Dies Sulfamid ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem aber und in Ammoniak in erheblichem Grade löslich.

Es krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in grossen, irisirenden Blättern, die denen des Cymolsulfamids sehr ähnlich sind, aber schon bei 97—98° schmelzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird aus dem Sulfamid der Kohlenwasserstoff abgespalten.

Beim Schmelzen des isocymolschwefelsauren Natriums mit Kaliumhydroxyd entsteht zunächst ein dem Carvacrol ähnlich riechendes, flüssiges Phenol, welches sich in Wasser nur sehr wenig löst und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Bei fortgesetztem Schmelzen entsteht neben Oxyterephtalsäure eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, einbasische Oxysäure.

Diese Oxycuminsäure bildet, aus heisser, wässriger Lösung sich abscheidend, kleine, flache Prismen, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, grosse, zarte Blätter. Der Schmelzpunkt der nicht weiter gereinigten Säure lag bei 85—87°. Nach dem Umkrystallisiren wurde er constant bei 88°.

---

[1]) Ich muss bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass das cymolschwefelsaure Natrium, wie ich mich nach der Notiz von Paternò (diese Berichte XI, 2080) überzeugt habe, in der That nur 3 Mol. H_2O enthält, dass ich wenigstens Krystalle mit $5H_2O$ (XI, 1060) nicht wieder habe erhalten können und annehmen muss, dass die grossen Krystallblätter, die ich früher für die Bestimmung verwandte, noch Mutterlauge einschlossen, als sie am Rande zu verwittern begannen.

Die Säure verhält sich gegen Lösungs- und Fällungsmittel durchaus wie die ihr in jeder Beziehung sehr ähnliche Isooxycuminsäure aus Carvacrol [1]).

Mit Eisenchlorid färben sich die Lösungen intensiv rothviolett.

Auch das Bariumsalz gleicht dem der Isooxycuminsäure. Es bildet harte, kurze Prismen, die sich in kaltem Wasser nur mässig leicht lösen. Die aus diesem Salz abgeschiedene Säure schmolz wieder bei 88°, während der Schmelzpunkt der Isooxycuminsäure bei 93° liegt.

Wie schon erwähnt, entsteht beim Lösen von Isocymol in Schwefelsäure ausser derjenigen Sulfonsäure, von der sich die hier beschriebenen Körper ableiten, in geringerer Menge eine zweite, welche ein äusserst leicht lösliches Bariumsalz liefert.

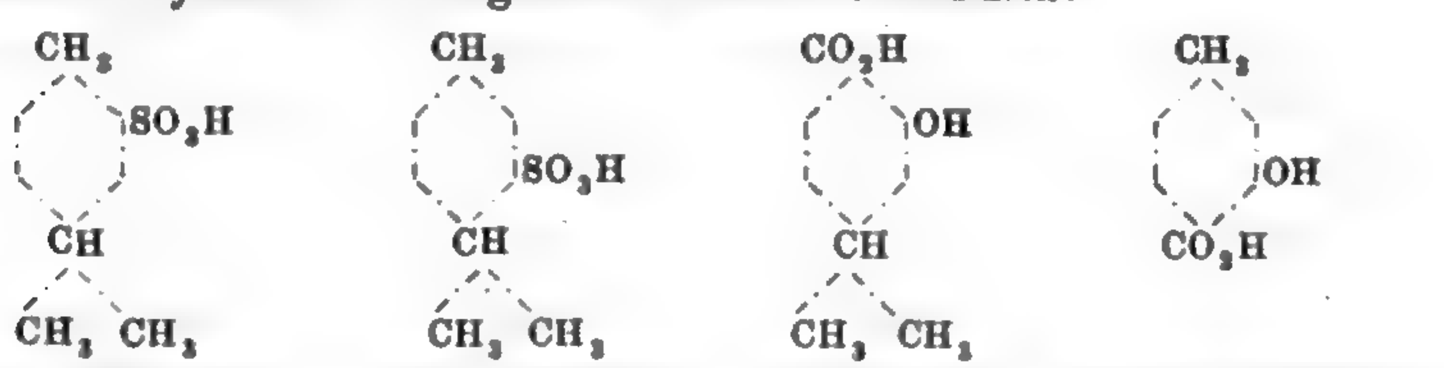
Dieses Bariumsalz bleibt beim Verdunsten der letzten Mutterlaugen zunächst als eine zähe, fadenziehende Masse zurück, die erst nach längerer Zeit undurchsichtig, aber nur kaum erkennbar krystallinisch wird.

Das entsprechende Kupfersalz bildet ebenfalls nur eine wenn auch deutlicher krystallinische, hellblaue Masse.

Das Sulfamid bleibt nach seiner Abscheidung aus heisser, wässriger Lösung lange flüssig. Später erstarrt es zu einer schuppig krystallinischen Masse, die ich aber nicht auf einen constanten Schmelzpunkt zu bringen vermochte. Anscheinend liegt der Schmelzpunkt zwischen 80 und 90°.

Beim anhaltenden Schmelzen des Natriumsalzes mit Kaliumhydroxyd entstand eine mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Oxysäure, die mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung gab und ohne weitere Reinigung zwischen 166 und 170° schmolz.

Nach Analogie der Vorgänge, die sich an Carvacrol und an Thymol in der Kalischmelze vollziehen, wird man annehmen dürfen, dass den Isocymolsulfonsäuren und den daraus entstehenden einbasischen Oxysäuren die folgenden Formeln zukommen:



erste Sulfonsäure | zweite Sulfonsäure | Oxycuminsäure | Metahomosalicylsäure.

Dass die zweite Sulfonsäure sich von demselben Isocymol ableitet, wie die erste, bewies sich dadurch, dass das aus dem bei 97—98°

[1]) Diese Berichte XI, 1061.

schmelzenden Sulfamid abgeschiedene Isocymol wieder beide sulfonsaure Bariumsalze lieferte.

Zur Unterscheidung des Isocymols vom Cymol eignen sich nach Vorstehendem am besten ihre sehr verschiedenen sulfonsauren Bariumsalze.

Da nun das cymolschwefelsaure Barium fast jedesmal, wo es sich um die Erkennung des Cymols irgend welchen Ursprungs handelte, zuerst dargestellt und untersucht wurde, so ist es durchaus nicht wahrscheinlich, dass in einem oder dem anderen Falle Isocymol irrthümlich für Cymol gehalten sein könnte. Dies gilt ganz besonders für die Untersuchung von Kraut über das Cymol aus Cuminalkohol, bei welcher das sulfonsaure Bariumsalz sehr genau mit dem Salz aus Camphercymol verglichen wurde.

Immerhin sind die Resultate der genannten Untersuchung so schwer vereinbar mit unserer durch alle übrigen Thatsachen gestützten Ansicht über die Constitution der Propylgruppe einerseits in dem Cymol und andrerseits in dem Cumol, dass ich es nicht für überflüssig hielt, die Kraut'schen Versuche zu wiederholen und namentlich festzustellen, ob das Cymol aus Cuminalkohol etwa als untergeordneten Gemengtheil auch Isocymol enthalte.

Das Resultat war indess eine so vollständige Bestätigung des von Kraut mitgetheilten, dass ich mich nur Wort für Wort auf das letztere beziehen kann. Zeigte schon sofort die erste Ausscheidung des cymolsulfonsauren Bariums, dass gewöhnliches Cymol vorlag, so gab ferner die ausführliche Vergleichung der zuerst und der zuletzt krystallisirenden Antheile jenes Salzes den sichern Beweis, dass neben dem gewöhnlichen Cymol durchaus kein Isocymol zugegen war.

Damit ist also festgestellt, dass das Paramethylderivat des aus Cuminsäure erhaltenen Cumols nicht identisch ist mit dem gewöhnlichen Cymol, und dass trotzdem aus dem Cuminalkohol ausschliesslich gewöhnliches Cymol erhalten wird.

Es wird somit Nichts übrig bleiben, als eine beim Kochen des Cuminalkohols mit Zinkstaub stattfindende Isomerisation der Propylgruppe anzunehmen.

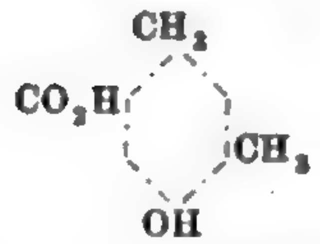
---

110. O. Jacobsen: Ueber die Oxyparaxylylsäure.

(Eingegangen am 10. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Schmelzen von Pseudocumenol mit Kaliumhydroxyd hat A. Reuter[1]) eine Oxysäure dargestellt und als Oxyxylylsäure beschrieben, deren Constitution er durch die Formel

[1]) Diese Berichte XI, 30.



ausdrückte, weil die Säure bei der Destillation mit Kalk kein festes, sondern flüssiges Xylenol lieferte.

Bei dieser Constitution der Oxyxylylsäure würde der Oxydationsvorgang bei ihrer Bildung in andrer Weise verlaufen, als in allen von mir untersuchten analogen Fällen, wo nämlich stets eine dem Hydroxyl benachbarte Methylgruppe zuerst oxydirt wird.

Da andrerseits, wie ich noch kürzlich an der Oxymesitylensäure nachwies[1]), die Abspaltung der Phenole aus den Oxysäuren durch Erhitzen mit Kalk keineswegs immer in der gewünschten, einfachen Weise verläuft, so hielt ich es für nöthig, die fragliche Oxyxylylsäure in grösserer Menge herzustellen und ihre Spaltung durch Ueberhitzen mit Salzsäure zu bewerkstelligen.

Bei 200° wurde die Säure von gewöhnlicher, rauchender Salzsäure nur langsam angegriffen, bei 220—225° aber leicht und vollständig in Kohlensäure und ein Xylenol gespalten.

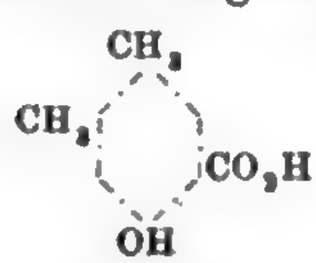
Dieses Xylenol erstarrte sofort beim Erkalten.

Bei der Destillation ging es vollständig zwischen 222 und 225° über.

Wieder erstarrt, schmolz es bei 61°. Durch Umschmelzen und Pressen des Xylenols zwischen Fliesspapier wurde dieser Schmelzpunkt nicht verändert.

Mit Schwefelsäure gab das Xylenol eine Sulfonsäure, deren Barium- und Natriumsalz durchaus mit den von mir[2]) beschriebenen Salzen der Orthoxylenolsulfonsäure übereinstimmte.

Es war also das aus der Oxyxylylsäure abgespaltene Xylenol identisch mit dem 1, 2, 4 Orthoxylenol. Danach hat die Oxysäure selbst nicht die obige, sondern die folgende Formel:



Sie ist als eine Oxyparaxylylsäure zu bezeichnen.

Die Folgerungen, welche sich aus dieser Constitution der Säure für diejenige der Pseudocumolsulfonsäure und des Durols ergeben, bleiben übrigens dieselben, welche A. Reuter von seiner Voraussetzung aus gemacht hat.

---

[1]) Annal. d. Ch. 195, 280.

[2]) Diese Berichte XI, 28.

Zur vollständigeren Charakterisirung der Oxyparaxylylsäure mögen die folgenden Angaben dienen.

Die Oxyparaxylylsäure ist in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Sie löst sich dagegen leicht schon in der Kälte in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus heissem Wasser oder sehr verdünntem Weingeist krystallisirt sie in federförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung aus stärkerem Weingeist in compacteren, aber immer sehr kleinen Prismen. Die Krystalle sind wasserfrei. Die Säure verflüchtigt sich langsam beim Destilliren im Wasserdampfstrom. Der Schmelzpunkt der so destillirten und dann aus ihrem reinen Bariumsalz abgeschiedenen Säure liegt bei 199°.

Schon unterhalb dieser Temperatur beginnt die Säure sich zu verflüchtigen, wobei sie ein lockeres, aus federförmigen Gruppen bestehendes Sublimat bildet.

Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung.

Das Bariumsalz bildet kleine, harte, wasserfreie, im kalten Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 1.135 Theile des Salzes, in der Wärme sehr erheblich mehr.

Mit der Lösung des Natriumsalzes geben andre Metallsalze die folgenden Reactionen:

Eisenchlorid: Intensiv blauviolette Färbung. Bei grosser Concentration schmutzig violette Fällung.

Eisenoxydulsalze: Keine Veränderung.

Schwefelsaures Mangan: Nur bei grosser Concentration krystallinische Fällung. Aus seiner heissen Lösung wird dies Mangansalz in sternförmig vereinigten, kleinen Nadeln wieder ausgeschieden.

Schwefelsaures Zink: Ebenso. Aus seiner heissen Lösung scheidet sich das Zinksalz in fächerförmigen Gruppen rhombischer Blättchen aus.

Schwefelsaures Cadmium: Weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in zierlichen, sternförmigen Gruppen lang gestreckter, rhombischer Blätter krystallisirt.

Schwefelsaures Kupfer: In ziemlich concentrirter Lösung hell gelbgrüne, undeutlich krystallinische Fällung, die sich in viel Wasser schon in der Kälte löst und beim Kochen unter Bildung basischer Salze zersetzt wird.

Salpetersaures Blei: Weisser, voluminöser Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich, beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisirend.

Quecksilberchlorid: Nur in höchst concentrirter Lösung weisse, krystallinische Fällung.

Salpetersaures Silber: Selbst in sehr verdünnter Lösung ein flockiger Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich und beim Er-

kalten in sternförmigen Gruppen kleiner, rhombischer Blättchen sich ausscheidend.

Calcium- und Magnesiumsalze geben keine Fällung.

Bei lange fortgesetztem Schmelzen der Oxyparaxylylsäure mit Kaliumhydroxyd werden auch die weiteren Methylgruppen oxydirt. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, aus dem Destillationsrückstand sich ausscheidende krystallinische Masse giebt mit Eisenchlorid eine rein kirschrothe Färbung. Sie scheint aber nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge der beiden möglichen Oxydicarbonsäuren zu sein, für deren vollständige Trennung ich erst grössere Mengen des Ausgangsmaterials beschaffen muss.

Anknüpfend an diese Mittheilung möchte ich meine vorläufige kurze Angabe (diese Ber. XI, 381) berichtigen, wonach das Orthoxylenol beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine bei 198° schmelzende Oxytoluylsäure liefern sollte.

Aus ganz reinem Orthoxylenol lässt sich auf diesem Wege überhaupt keine mit Wasserdämpfen flüchtige, einbasische Oxysäure gewinnen, sondern die Oxydation scheint sich gleichzeitig auf beide Methylgruppen zu erstrecken. Die fragliche Oxytoluylsäure, an deren Existenz schon Tiemann und Schotten (XI, 783) Zweifel geäussert haben, entstand stets in so äusserst geringer Menge, dass es zur Erkennung des betreffenden Irrthums eines ganz unverhältnissmässig grossen Aufwands an Material und Arbeit bedurfte. Die Säure hat sich endlich als identisch mit der hier beschriebenen Oxyparaxylylsäure erwiesen; sie verdankte also ihre Entstehung einer geringen Verunreinigung des Orthoxylols mit Pseudocumol.

Das betreffende Orthoxylol war schliesslich durch Abscheidung aus seinem Sulfamid anstatt durch Umkrystallisiren des sulfonsauren Natriumsalzes gereinigt worden. Das letztere Salz lieferte später nach vollständiger Reinigung ein Orthoxylenol, aus welchem in der Kalischmelze nicht die geringste Spur einer mit Wässerdämpfen flüchtigen Oxysäure entstand. Dieses Verhalten hat sich jetzt an dem aus der Oxyparaxylylsäure, durch Salzsäure abgeschiedenen Orthoxylenol durchaus bestätigt.

---

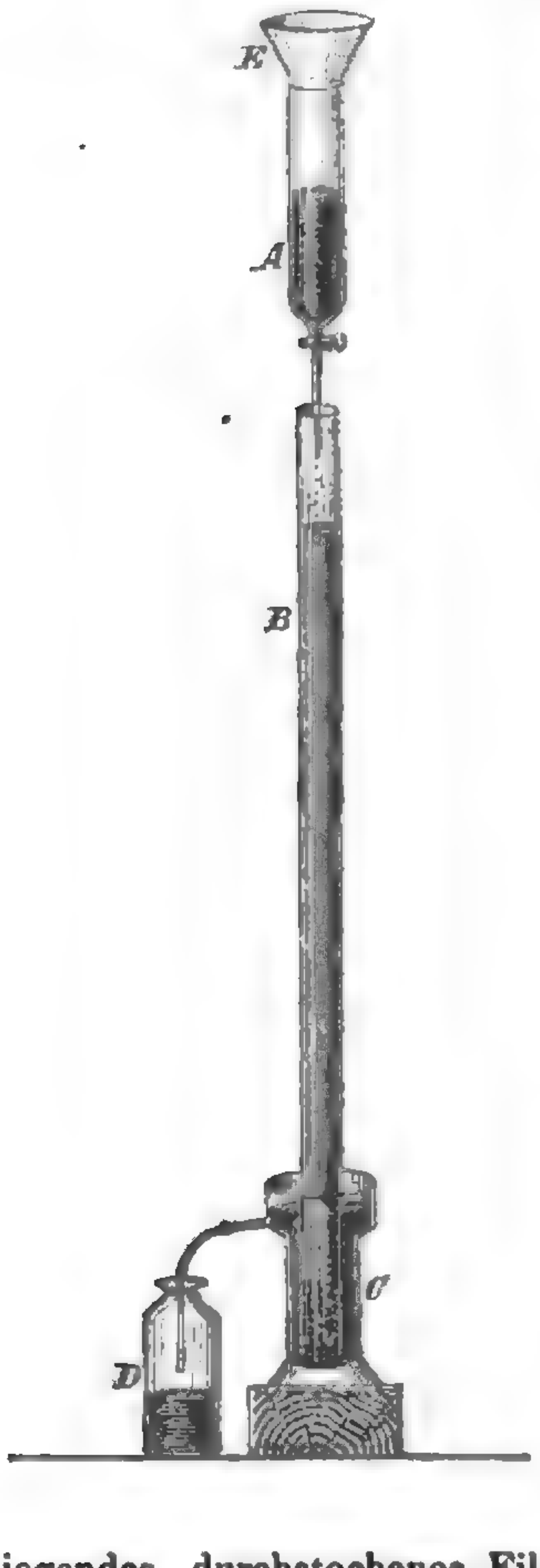
111. Lothar Meyer: Reinigung des Quecksilbers.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. März.)

Auf S. 204 des laufenden Jahrganges dieser Berichte empfiehlt Hr. J. W. Brühl, unreines Quecksilber zur Reinigung mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure zu schütteln, eine Methode, welche

ihm bessere Ergebnisse geliefert hat als das Schütteln mit Eisenchlorid und das von mir im Jahre 1863 beschriebene Verfahren mit Anwendung von Salpetersäure. Ich erlaube mir dazu die Bemerkung, dass auch ich die Benutzung der Salpetersäure zu diesem Zwecke bald unpraktisch gefunden habe und statt derselben seit langer Zeit eine mässig verdünnte Lösung von käuflichem, krystallisirten Eisenchlorid anwende. Der in Fresenius' Zeitschrift (Jahrg. 1863, S. 241) beschriebene Apparat hat in Folge dessen eine kleine Aenderung erfahren, weil das nicht sogleich zusammenfliessende Quecksilber die enge Abflussröhre verstopfte. Die veränderte Einrichtung ist aus nebenstehender Skizze leicht verständlich. Aus dem Gefässe *A* fliesst das Quecksilber in sehr feinem Strahle in das ein- bis anderthalb Meter lange, etwa 3 cm weite, mit Eisenchloridlösung gefüllte Rohr *B*, dessen unteres, schräg abgeschnittenes oder unregelmässig ausgebrochenes, offenes Ende in dem wenig weiteren Cylinder *C* durch Quecksilber gesperrt ist. Dieser Cylinder muss wenigstens $\frac{1}{12}$, besser $\frac{1}{10}$ der Höhe des Rohres *B* haben, damit das in ihm befindliche Quecksilber der Eisenchloridlösung das Gleichgewicht hält. Der Cylinder hat oben eine Erweiterung mit seitlichem Abflussrohr, die man leicht aus Guttaperchaplatten und einem Glasröhrchen herstellen kann, wenn man einen Glascylinder der Form nicht vorräthig hat.



Ist das Quecksilber sehr schmutzig, so dass es die enge Ausflussöffnung von *A* verstopfen würde, so filtrirt man es zuerst durch ein im Trichter *E* liegendes, durchstochenes Filter oder giesst es durch einen Trichter, dessen unteres Ende man mit dem Finger bis auf eine ganz kleine Oeffnung verschliesst. Das aus der unteren Spitze von *A*, die nicht in die Lösung eintauchen darf, ausfliessende Quecksilber kommt, nachdem es durch die Eisenchloridlösung gefallen, unten in sehr kleinen Tröpfchen an, welche nicht gleich zusammenfliessen, weil sie von einer dünnen Haut von Chlorür oder Subchlorür umgeben

sind. Der Druck der nachfolgenden presst sie aber zusammen, so dass in den engen Zwischenraum zwischen *B* und *C* nur reines, blankes Metall gelangt, welches in dem Maasse in das untergestellte Gefäss *D* abläuft, wie von oben Quecksilber nachfliesst. Ist das Metall noch nicht völlig rein, so giesst man es noch einmal auf. Mehrmalige Wiederholung ist selten nöthig.

Der Apparat hat den besonderen Vorzug, dass er stets zum Gebrauch fertig ist und keine Aufsicht und Arbeit erfordert, besonders nicht das lästige Schütteln und das Trennen des Quecksilbers von der Lösung. Man giesst trockenes, unreines Quecksilber auf und erhält ohne die geringste Mühe trockenes, reines Metall wieder. Ist nach längerem Gebrauche das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt, so zieht man einen Theil der Lösung ab und ersetzt ihn durch frische, ohne den Apparat auseinander zu nehmen. Der Verlust ist sehr gering. Im Laufe der Zeit setzt sich im unteren Ende von *B* auf und zwischen dem Quecksilber etwas Kalomel ab, das man durch Abschlemmen, Filtriren und Auswaschen zudem noch leicht wieder gewinnen kann. Ich bezweifle nicht, dass man im gleichen Apparate auch die von Hrn. Brühl vorgeschlagene Chromsäurelösung verwenden kann, doch scheinen, nach den Angaben dieses Chemikers, die Verluste durch dieselbe doch etwas grösser zu sein als bei Verwendung von Eisenchlorid, wahrscheinlich, weil mit den abzuschlemmenden Oxyden und Chromaten stets auch etwas Quecksilber fortgerissen wird.

Das nach meinem Verfahren gereinigte Quecksilber hat mir nie etwas zu wünschen übrig gelassen und wurde u. A. auch von Prof. G. Quincke so rein befunden, dass es selbst zu Capillaritätsmessungen geeignet war.

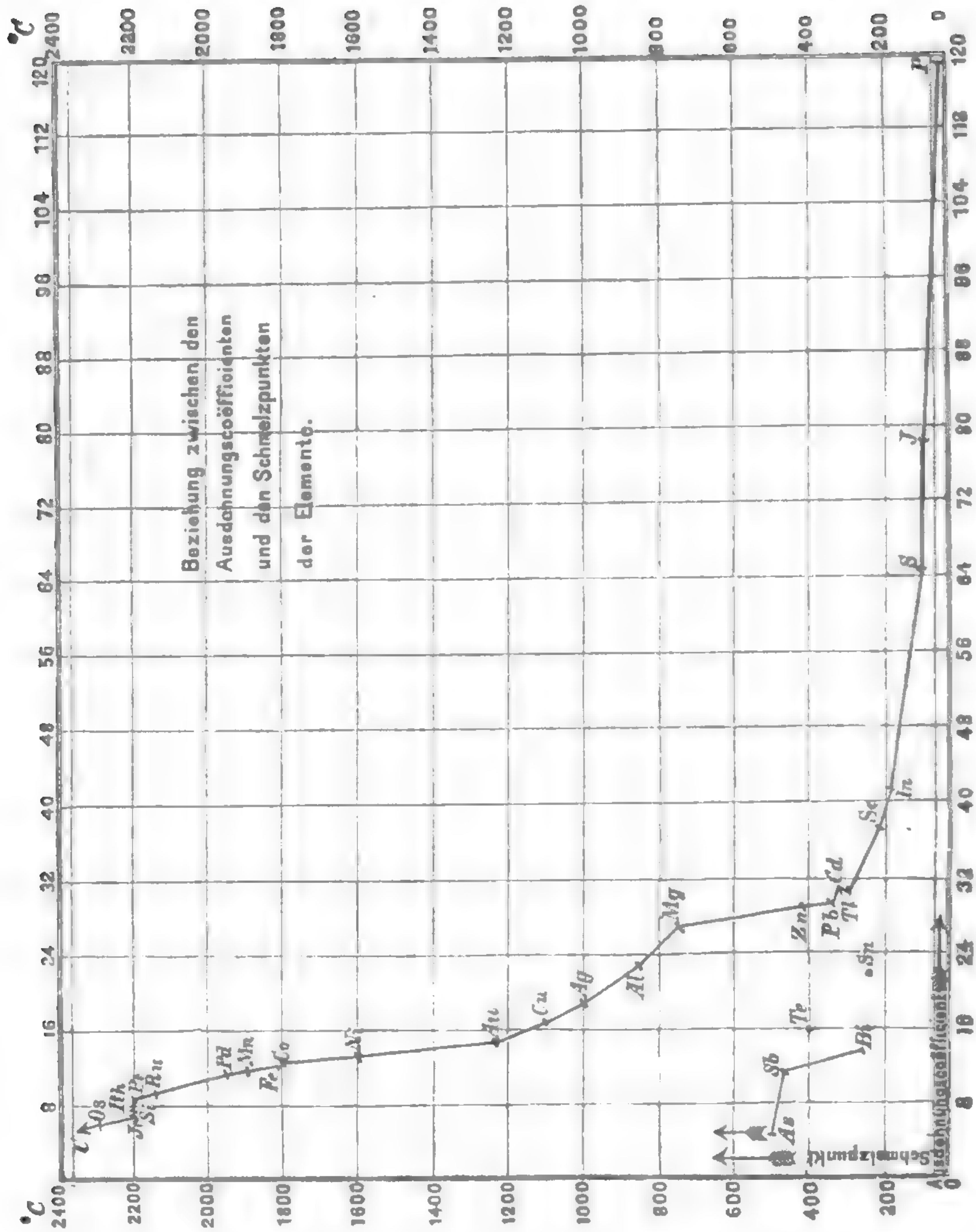
Tübingen, 25. Februar 1879.

---

112. Th. Carnelley: Ueber die Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Elemente und ihren Ausdehnungscoëfficienten durch Wärme.

(Eingegangen am 3. März.)

Gewisse theoretische Betrachtungen in Bezug auf die Schmelzpunkte der Elemente haben zu dem Schluss geführt, dass der Ausdehnungscoëfficient eines Elements durch Wärme um so grösser ist, je niedriger der Schmelzpunkt desselben liegt. Diese Werthe wurden für so viel Elemente wie möglich verglichen, und finden sich die Resultate in der folgenden Tabelle.



Schmelzpunkt		Ausdehnungscoëfficient bei 40° C.[1]
C	—	0.00000118 (Diamant)
Os	—	0.00000657
Jr	2200° C. (van der Weyde)	0.00000700
Si	—	0.00000763
Rh	—	0.00000850

[1]) Von Fizeau bestimmt. Compt. rend. LXVIII, 1125.

	Schmelzpunkt		Ausdehnungscoëfficient bei 40° C.
Pt	2200	(van der Weyde)	0.00000899
Ru	—		0.00000963
Pd	1950	(Quincke)	0.00001176
Mn	1900	(van der Weyde)	—
Fe	1804	(Bloxam's „Metals" S. 10)	0.00001210
Co	1800	(van der Weyde)	0.00001236
Ni	1600	(van der Weyde)	0.00001279
Au	1250	(van der Weyde)	0.00001443
Cu	1093	(van der Weyde)	0.00001690
Ag	1000	(Pouillet, van der Weyde)	0.00001921
Al	850	(van der Weyde)	0.00002313
Mg	750	(van der Weyde)	0.00002694
As	a500	(Landolt)	0.00000559*
Sb	450	(Watt's Wörterbuch)	0.00001152*
Zn	423	(Person)	0.00002918
Te	400	(van der Weyde)	0.00001675*
Pb	332	(Person)	0.00002924
Cd	320 228	(Person, Rudberg, Riemsdyk) (v.d. Weyde, Bloxam's „Metals" S. 10)	0.00003069
Tl	290	(Lamy)	0.00003021
Bi	268	(Person)	0.00001346*
Sn	235	(Person)	0.00002234*
Se	217	(Hittorf)	0.00003680
Jn	176	(Winkler)	0.00004170
S	115	(Person)	0.00006413
J	107	(Gay-Lussac)	0.00007833
P	44	(Person)	0.00012500

Diese Tabelle zeigt, dass mit fünf Ausnahmen der Ausdehnungscoëfficient mit fallendem Schmelzpunkte wächst, welches Verhältniss sich in einem Umfange von 44—2200° findet und zeigt, dass, obgleich die beiden Eigenschaften nicht von einander abhängig sind, sie doch auf dieselbe Ursache zurückgeführt werden können, auf die Anziehung zwischen den Molekülen. Je grösser die letztere ist, je höher wird der Schmelzpunkt liegen und je kleiner wird der Ausdehnungscoëfficient des Elements durch Wärme sein. Dieser wird aus ähnlichen Gründen mit der Temperatur wachsen.

Vorstehende Figur enthält die Curve, welche man erhält, wenn man die Schmelzpunkte als Ordinaten, die Ausdehnungscoëfficienten bei 40° als Abscissen einträgt.

Die fünf oben erwähnten Ausnahmen sind Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur und Zinn, von denen die ersten drei zu der nämlichen Gruppe von Elementen gehören; und selbst diese zeigen unter sich

dieselbe Beziehung zwischen ihren Schmelzpunkten und Ausdehnungscoëfficienten. Warum diese fünf Körper eine Ausnahme machen, kann man gegenwärtig nicht sagen, doch ist es bemerkenswerth, dass sie sich alle auf dem aufsteigenden Theil von Meyer's Curve der Elemente befinden (Moderne Theorien der Chemie und Annal. Chem. und Pharm., Suppl. (1870), S. 354), während drei von ihnen, nämlich Zinn, Antimon und Tellur in genannter Curve direct auf einander folgen. Auch sind die vier ersten, Arsen, Antimon, Wismuth und Tellur sehr spröde und krystallisiren in demselben System, während ferner zwei, Wismuth und Antimon, die beiden einzigen bekannten reinen Elemente sind, welche sich beim Erstarren ausdehnen. Das Zinn bringt in einigen seiner Verbindungen einen abnormen Schmelzpunkt hervor, wie ich in einer folgenden Mittheilung zeigen werde.

Obgleich ich alle Abhandlungen über Ausdehnung durch Wärme durchgesehen habe, konnte ich doch keine Angabe über die Beziehungen zwischen Schmelzpunkten und Ausdehnungscoëfficienten der Elemente finden, bis ich beim Niederschreiben dieser Notiz fand, dass Meyer in seinen „Modernen Theorien der Chemie“ (zweite Auflage, S. 314) sagt, dass die Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Elemente in einer nahen aber nur theilweise erforschten Abhängigkeit von ihrer inneren Construction und besonders von ihrer Krystallform und Ausdehnung durch die Wärme stehen. Er kommt zu diesem allgemeinen Schluss durch die Thatsache, dass, wenn der Schmelzpunkt sowohl wie Ausdehnungscoëfficient periodische Functionen des Atomgewichts sind, sie gleichfalls nahe Beziehungen zu einander haben müssen, während ich in dieser Mittheilung feststelle, dass je niedriger der Schmelzpunkt eines Elements, je grösser sein Ausdehnungscoëfficient ist, ohne irgend eine Beziehung zu seinem chemischen Verhalten zu berühren, welches nicht nothwendig aus dem Schmelzpunkt und Ausdehnungscoëfficienten folgt. Beide können periodische Functionen des Atomgewichts sein und gleichwohl nicht dieselben, oben erwähnten Beziehungen zu einander haben.

Ich werde in einer nächsten Mittheilung ausführlich über diesen Gegenstand mit Hinblick auf die Beziehungen berichten, welche zwischen der bei einer chemischen Reaction entstehenden Wärme und den Schmelzpunkten der reagirenden und entstehenden Körper bestehen.

Manchester, The Owens College.

113. P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting: Ueber die Gegenwart des Metanitrotoluols im technischen Nitrotoluol.

(Eingegangen am 13. März.)

Einige Beobachtungen, die wir gelegentlich bei der Untersuchung der Acetylderivate eines käuflichen, anilinfreien Toluidins (von Brigonnet in St. Denis) machten, liessen uns muthmassen, dass in demselben neben der Para- und Orthoverbindung auch noch eine kleine Menge des dritten Isomeren vorhanden sei. Da die Isolirung des Acetmetatoluids Schwierigkeiten bot, schien es uns einfacher, das dem betreffenden Toluidin zu Grunde liegende Nitrotoluol zu untersuchen. Wenn es die drei isomeren Modificationen enthielt, so musste es bei der Oxydation die drei Nitrobenzoësäuren liefern, welche verhältnissmässig leicht zu trennen sind, da sowohl die freien Säuren, als auch die Bariumsalze sehr verschiedene Löslichkeitsverhältnisse besitzen. Es ist uns auch in der That gelungen, neben Ortho- und Paranitrobenzoësäure in dem Oxydationsprodukt des betreffenden Nitrotoluols eine kleine Menge Metanitrobenzoësäure aufzufinden und zu isoliren.

Das Metanitrotoluol siedet bei 228°, während der Siedepunkt der beiden anderen bei 222° resp. 235° liegt; ersteres musste also hauptsächlich in den zwischen 225 und 230° siedenden Portionen enthalten sein, weshalb dieselben vorzugsweise zur Oxydation verwendet wurden.

Es wurden 500 g Nitrotoluol während eines Tages unter Rückfluss mit einer Lösung von 650 g Permanganat in 25 Liter Wasser gekocht, dann noch 850 g Permanganat, ebenfalls in 25 Liter Wasser gelöst, hinzugegeben und abermals während eines Tages gekocht. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit entfärbt, jedoch noch nicht alles Nitrotoluol oxydirt, obgleich schon mehr als die theoretisch nöthige Menge Permanganat verbraucht worden war; ein Theil des Nitrotoluols war wahrscheinlich vollständig verbrannt worden. Der Ueberschuss wurde mit den Wasserdämpfen abdestillirt, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, auf etwa 10 l eingedampft und mit Salzsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde mit 30 Theilen Wasser gekocht und siedend abfiltrirt. Der Rückstand bestand aus fast reiner Paranitrobenzoësäure; das Filtrat schied ebenfalls reine Paranitrobenzoësäure aus, die durch Schmelzpunkt (236°) und Analyse des Bariumsalzes identificirt wurde.

	Berechnet für $(C_6H_4NO_2COO)_2Ba + 5H_2O$	Gefunden
H_2O	16.10	16.33
	für wasserfreies Salz	
Ba	29.20	28.78.

Die Mutterlaugen dieser Paranitrobenzoësäure wurden zur Trockne verdampft; man erhielt so eine unter siedendem Wasser zum Oel

zerfliessende Masse von unregelmässigem Schmelzpunkte, die sich wie ein Gemisch der drei Nitrobenzoësäuren verhielt und vorläufig bei Seite gelegt wurde.

Die Mutterlaugen der ersten Fällung der Nitrobenzoësäure wurden bis auf beiläufig 3 l eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Die ausgeschiedene Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt und letzteres so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis es bis auf einen kleinen Rückstand gelöst war. Die aus diesem ungelösten Theile abgeschiedene Säure verhielt sich wie ein Gemisch der drei Nitrosäuren und wurde mit der gleichartigen Substanz, die aus den Mutterlaugen der Paranitrobenzoësäure erhalten war, vereinigt. Aus dem gelösten Bariumsalz wurde Orthonitrobenzoësäure in reichlicher Menge und fast chemisch rein erhalten. Durch ihre leichte Löslichkeit, ihren Schmelzpunkt (145°), die Leichtlöslichkeit ihres Bariumsalzes und Analyse wurde sie sicher charakterisirt.

Ber. für $C_6H_4NO_2COOH$		Gefunden
C	50.30	50.55
H	3.00	3.59.

	Berechnet für $(C_6H_4HO_2COO)_2Ba + 3H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	10.33	10.31	10.19
	für wasserfreies Salz		
Ba	29.20	28.92	29.07.

Die beiden Fractionen, die sich wie Gemische der drei Säuren verhalten hatten, wurden zusammen in Bariumsalz übergeführt. Das metanitrobenzoësaure Barium, das weit weniger löslich ist, als seine beiden Isomeren, musste zuerst auskrystallisiren. Dies fand auch in der That statt, jedoch war es nothwendig, um reine Metanitrobenzoësäure zu erhalten, aus dem zuerst gewonnenen Bariumsalz die Säure wieder auszufällen, dieselbe umzukrystallisiren, wieder in das Bariumsalz zu verwandeln und diese Operation mehrmals zu wiederholen. Man erhielt so Säure, deren Schmelzpunkt stetig stieg von 110°, 127° bis 135—136°. Letztere lieferte mit Bariumcarbonat behandelt eine Krystallisation von reinem metanitrobenzoësaurem Barium.

	Berechnet für $(C_6H_4NO_2COO)_2Ba + 4H_2O$	Gefunden
H_2O	13.30	13.26
	für wasserfreies Salz	
Ba	29.20	29.37.

Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 138—140°; reine Metanitrobenzoësäure schmilzt bei 140—141°. Ihr Geschmack war bitter, und sie schmolz unter kochendem Wasser, ehe sie sich löste. Die Menge der in dem Gemische enthaltenen Metanitrobenzoësäure lässt sich schwer genau angeben, da bei dem Reinigen natürlich grosse

Verluste eintreten mussten; wir schätzen sie auf 1 oder höchstens 2 pCt. der Gesammtmenge. Die beiden anderen Säuren lassen sich auf diesem Wege leicht und in beliebiger Quantität erhalten; für die Paranitrobenzoësäure ist dies bereits von Michael und Norton [1]) gezeigt worden, für die Orthonitrobenzoësäure scheint diese Methode bis jetzt noch nicht mit Erfolg angewendet worden zu sein.

---

114. P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting: Ueber die Rolle des Metatoluidins bei der Fuchsinbildung.

(Eingegangen am 13. März.)

Nachdem wir gefunden hatten, dass Metatoluidin, wenn auch nur in kleiner Menge, im käuflichen Toluidin enthalten ist, schien es uns von einigem Interesse, die Rolle dieser Base bei der Fuchsinbildung zu untersuchen. Wir stellten uns demgemäss dieselbe nach dem Verfahren von Beilstein und Kuhlberg [2]) dar, und unterwarfen sie sowohl allein als mit Anilin und den beiden anderen Toluidinen gemischt der oxydirenden Einwirkung der Arsensäure, unter den bei der Fuchsinschmelze gebräuchlichen Bedingungen. In Anbetracht der schwierigen Beschaffung des Materials arbeiteten wir nur mit kleinen Quantitäten.

Unsere Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Oxydirte Base.	Nuance des Farbstoffes.
Metatoluidin	braun.
Metatoluidin + Anilin	violet.
Metatoluidin + Paratoluidin	braun.
Metatoluidin + Orthotoluidin	roth, violet und gleichzeitig graustichig.
Metatoluidin + Anilin + Orthotoluidin	roth, gelb und gleichzeitig graustichig.
Metatoluidin + Anilin + Paratoluidin	roth, etwas violet und gleichzeitig graustichig.

Wie man sieht, ist der Einfluss des Metatoluidins ein durchaus ungünstiger.

La Plaine bei Genf.

Anilinfarbenfabrik von P. Monnet & Co.

---

[1]) Diese Berichte X, 580.

[2]) Statt die Diazoverbindung des Nitrotoluidins zu isoliren, behandelten wir das Nitrotoluidin direct mit Salpetrigäther und absolutem Alkohol.

115. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die quantitative Bestimmung des Zinks.

(Eingegangen am 13. März.)

Wir beschreiben in Folgendem ein einfaches und bequemes Verfahren zur Bestimmung jeder beliebingen Menge Zink auf elektrolytischem Wege. Versuche in dieser Richtung sind schon früher von verschiedenen Beobachtern angestellt worden; dieselben haben aber zu keiner allgemeinen anwendbaren Methode geführt.

Zuerst hat Luckow[1]) angegeben, man könne das Zink aus neutraler Lösung, bei Gegenwart von Natriumacetat, völlig ausfällen, Belege und Detailangaben über die Ausführung der Versuche sind nicht geliefert worden. — Dann hat Wrightson[2]) mitgetheilt, dass Zink aus der Lösung des Sulfats, nach Zusatz von Ammoniak niedergeschlagen werde. — Parodi und Mascazzini[3]) empfehlen die elektrolytische Fällung des Zinks aus der mit überschüssigem Ammoniumacetat versetzten Lösung von Zinksulfat vorzunehmen.

Die genauesten Angaben über elektrolytische Zinkfällung hat Riche[4]) gemacht. Nach ihm wird das Zink aus der durch einige Tropfen Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Sulfates, bei Gegenwart von viel (5 g) Ammoniumsulfat niedergeschlagen. Ist die Zinkmenge eine erhebliche, so muss nach einiger Zeit der Zusatz von Ammoniumsulfat erneuert werden. Die Versuche, das Zink aus essigsaurer Lösung niederzuschlagen gaben weniger gute Resultate und aus ammoniakalischer Lösung fiel das Zink in nicht zusammenhängenden Stücken aus.

Die Bestimmung kleiner Mengen (10—20 mg) ist nach allen Methoden leicht ausfürbar.

Unsere Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit denen Riche's überein. Die Fällung aus essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung geht sehr langsam vor sich und ist daher bei irgend erheblichen Mengen Zink nicht wohl ausführbar. Aus schwach schwefelsaurer Lösung wird das Zink rasch gefällt, allein wir erhielten keine scharfen Zahlen. Das Zink wird in einer leicht oxydirbaren Form niedergeschlagen und das Entfernen desselben aus der sauren Flüssigkeit ist immer mit Verlusten verknüpft. Auf folgende Weise gelang es uns, das Zink in einer sehr resistenten Form abzuscheiden.

Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung des Zinks wird mit Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann so lange mit Cyankaliumlösung versetzt, bis eine klare Lösung erfolgt. Man

---

[1]) Jahresb. der Chemie 1865, 686.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 303.

[3]) Daselbst 16, 469.

[4]) Annales de chim. phys.

taucht nun die Platinelektroden[1]) in die Flüssigkeit und leitet den Strom von 4 Bunsen'schen Elementen hindurch. Ist das Flüssigkeitsvolumen klein, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark. Man stellt dann das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit Wasser. Die von uns benutzten Elemente bestanden aus Zinkcylindern von 15.5 cm Höhe. Die Kohle tauchte in Salpetersäure. Im Mittel wurde pro Stunde 0.1 g Zink gefällt. Man kann danach die Dauer des Versuches bemessen. Glaubt man, dass alles Zink ausgefällt ist, so hebt man die Elektroden aus der Lösung, was ohne alle Gefahr einer nachträglichen Lösung erfolgt. Das Zink wird mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether abgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das so vorbereitete Zink kann stundenlang im Luftbade bei 100° erhitzt werden, ohne sich zu oxydiren. Nach dem Wägen löst man das Zink in Salz- oder Salpetersäure und führt die gereinigte und gewogene Platinelektrode wieder in die Lösung ein. Man überzeugt sich in dieser Weise von der völligen Fällung des Zinks. Bei unseren ersten Versuchen führten wir, nach dem Wägen, die mit Zink bedeckte Platinelektrode direct wieder in die Lösung ein. Dadurch verzögerte sich aber die Fällung des Zinks ganz ausserordentlich. Der kleine Zeitverlust, bedingt durch das Ablösen des Zinks und die Wägung der Elektrode, wird reichlich aufgehoben durch die beschleunigte Fällung des Zinks. Bei Anwendung von nur 2 Bunsenschen Elementen (von der angeführten Grösse) erfolgt die Abscheidug des Zinks sehr langsam.

Nach dem Entfernen des Zinks von der Elektrode bemerkt man fast regelmässig schwarze Flecke auf dem Platin. Dieselben rühren von feinvertheiltem Platin her. Wahrscheinlich hat sich ein Theil des niedergeschlagenen Zinks mit dem Platin legirt und bei dem daraufolgendem Auflösen des Zinks bleibt dann jenes (chemisch?) gebundene Platin zurück. Zur Prüfung unseres Verfahrens elektrolysirten wir zunächst eine Lösung von Zinksulfat.

30 ccm der Lösung gaben einen Niederschlag von 0.5225 g Zn.

30 ccm gaben beim Fällen mit Soda 0.6523 g ZnO = 0.5234 g Zn.

Eine Analyse von Messing führten wir in der Art aus, dass wir 0.8017 g Messing in Salpetersäure lösten, die Lösung zur Trockne verdunsteten, den Rückstand in Wasser lösten und zunächst das Kupfer elektrolytisch fällten. Erhalten Kupfer = 0.5382 g. Die Platinspirale hatte sich mit einem Anfluge von Bleisuperoxyd bedeckt, der 0.00015 g wog = 0.015 pCt. Blei. (Eine directe Bleibestimmung mit Schwefelsäure ergab einen Bleigehalt von 0.012 pCt.) Erhalten an Zink = 0.2640 g. — Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Messings:

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 28; 11, 6.

$$\begin{aligned} Cu &= 67.13 \\ Zn &= 32.93 \\ Pb &= 0.01 \\ \hline & \quad 100.07. \end{aligned}$$

116. F. Beilstein u. L. Jawein: Behandlung der Bunsen'schen Elemente.

(Eingegangen am 13. März.)

Es ist ein grosser Uebelstand, dass an den in chemischen Laboratorien benutzten Elementen die metallischen Verbindungsstücke, Leitungsdräthe und Klemmschrauben rasch rosten und dann den galvanischen Strom hemmen. Fort und fort ist man genöthigt, durch Anfeilen oder Abreiben frischleitende Oberflächen herzustellen. Wir glauben dem chemischen Publikum durch Mittheilung eines sehr einfachen Mittels, welches den gerügten Uebelstand ganz erheblich vermindert, einen Dienst zu erweisen.

Alle blank geputzten Metalltheile der Batterie reiben wir nämlich mit Oleonaphta ein. Dies ist ein aus kaukasischem Petroleum bereitetes, gut gereinigtes Schmieröl, das von der Fabrik von Ragosin in Nischny-Nowgorod in grossen Mengen und zu niederem Preise in den Handel gebracht wird. Die Verbindungsbleche erhalten sich lange Zeit unverändert. An den Klemmschrauben, welche auf der in Salpetersäure tauchenden Kohle sitzen, ist nicht die geringste Rostbildung wahrzunehmen. Die geringe Menge Oel, welche auf der Oberfläche der Metalltheile haften bleibt, setzt dem Strom keinen merkbaren Widerstand entgegen. Vielleicht mögen empfindliche Widerstandsmessungen eine Differenz ergeben, bei unseren elektrolytischen Versuchen vermochten wir durchaus keinen Unterschied wahrzunehmen.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

117. W. Königs: Ueber Nitrochinolin.

Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 13. März.)

Die nahen Beziehungen, welche ich vor Kurzem[1]) zwischen der Cinchoninsäure und der Oxycinchoninsäure einerseits und dem Chinolin andrerseits nachgewiesen habe, veranlassten mich geeignete Anhaltspunkte für ein eingehendes Studium des Chinolins zu suchen. Substitutionsprodukte desselben sind im Jahre 1870 von Lubavin[2])

[1]) Diese Berichte XII, 79.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 155, S. 311.

im Laboratorium von Hrn. Prof. Baeyer untersucht worden und zwar hat derselbe ein Tribromchinolin und eine Chinolinsulfosäure erhalten, welche beide von fast gleicher Beständigkeit sind wie das Chinolin selbst. Von kochender gewöhnlicher Salpetersäure wird nach Lubavin Chinolin nicht zersetzt, auch die rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen dagegen beobachtete er, dass unter Entwickelung rother Dämpfe ein beim Verdünnen mit Wasser ausfallendes Produkt entsteht. Weidel[1]) theilt im Jahr 1874 in einer vorläufigen Notiz mit, dass er das Chinolin ebenso wie früher das Nicotin mit rauchender Salpetersäure andauernd gekocht und dadurch eine schön krystallisirte Verbindung erhalten hat, deren Studium er sich vorbehält. Da derselbe aber seit fünf Jahren Nichts über diesen Gegenstand publicirt hat, so habe ich geglaubt, die Einwirkung der Salpetersäure auf Chinolin untersuchen zu dürfen.

Giebt man nach und nach eine Lösung von Chinolin in concentrirter Salpetersäure zu einem Gemisch von 6 Theilen rauchender Salpetersäure und 10 Theilen englischer Schwefelsäure und erwärmt einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade, bis eine Probe, mit Natronlauge versetzt, nur noch schwach nach Chinolin riecht, so bleibt die Lösung beim Verdünnen mit Wasser noch vollkommen klar, und erst auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge fallen bräunliche Flocken, deren Abscheidung durch Erwärmen befördert wird. Man bringt dieselben auf das Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet sie auf porösen Tellern, löst sie in Benzol, kocht die Lösung einige Zeit mit Thierkohle und versetzt das Filtrat mit Petroleumäther. Dadurch entsteht sofort eine Trübung und es scheiden sich Oeltröpfchen ab, die nach einiger Zeit, rascher durch Reiben mit einem Glasstabe, zu weissen Krystallen erstarren. Dieselben wurden aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse führte zu Zahlen, welche nahezu in der Mitte liegen zwischen Nitrochinolin und dessen Homologen, dem Nitrolepidin.

	Berechnet für Nitrochinolin, $C_9H_6N_2O_2$,	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für Nitrolepidin, $C_{10}H_8N_2O_2$,
C	62.07 pCt.	62.77 pCt.	—	63.83 pCt.
H	3.45 -	4.05 -	—	4.25 -
N	16.09 -	15.7 -	15.1 pCt.	14.89 -
O	18.39 -			17.03 -
	100.00 pCt.			100.00 pCt.

Zu Analyse I diente ein Nitroprodukt aus Chinolin vom Siedepunkt 215—245°, welches ich aus nahezu reinem Cinchonin darge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 173, S. 76.

stellt hatte; Analyse II bezieht sich auf ein Produkt, welches ich aus reinem, aus der Farbenfabrik von Geigy in Basel stammenden Chinolin erhalten hatte, welches sehr reich an Lepidin war und früher zur Fabrikation von Cyaminblau vielfach Verwendung fand; und zwar hatte ich zur Darstellung der Nitroverbindung den durch einmalige Fraktion dieses Chinolins erhaltenen Theil vom Siedepunkt 215—245° benutzt. Nach den Untersuchungen von Greville Williams [1]) lassen sich Chinolin und Lepidin durch fractionirte Destillation allein nicht trennen, sondern erst durch Darstellung der Platindoppelsalze. Dafür, dass in dem Nitroprodukt ein Gemenge vorlag, spricht ferner der wenig scharfe Schmelzpunkt. Das zu Analyse I verwandte Produkt fing bei 68° an zu erweichen und war erst gegen 88° vollständig geschmolzen.

Das Nitrochinolin ist noch eine starke Base, die sich in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit löst. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid, so fällt ein hellgelbes Platinsalz, welches aus kochender, verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid umkrystallisirt in schönen, röthlichgelben Nädelchen erhalten wurde. Die Analyse der bei 120° bis zu constantem Gewicht getrockneten Verbindung ergab:

	Berechnet für $[C_9H_6N_2O_2, HCl]_2PtCl_4$	Gefunden	Berechnet für $[C_{10}H_8N_2O_2, HCl]_2PtCl_4$
Pt	26.02 pCt.	25.42 pCt.	25.09 pCt.

Neben dem Nitrochinolin und namentlich bei längerem Kochen von Chinolin mit rauchender Salpetersäure entsteht eine saure Verbindung, welche sich nach Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser durch Aether ausschütteln lässt, und welche der ätherischen Lösung durch Natronlauge entzogen wird, wobei eine dunkelrothe Färbung entsteht. Vielleicht ergiebt ein genaueres Studium dieser Verbindung die Identität mit der Chinolsäure, welche Weidel [2]) durch anhaltendes Kochen von Cinchonin mit rauchender Salpetersäure erhalten hat, und welche er als Dioxynitrochinolin,

$$C_9H_4N\left\{\begin{matrix}NO_2\\(OH)_2\end{matrix}\right.,$$

auffasst.

Zur Reduction des Nitrochinolins trägt man eine Lösung desselben in concentrirter Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen in ein Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit bildet sich eine weisse Abscheidung, wie es scheint, eine Ver-

[1]) Journal für prakt. Chemie 66, S. 334.

[2]) loc. cit.

bindung von salzsaurem Nitrochinolin mit Zinnchlorür. Zur Beendigung der Reduction erwärmt man im Wasserbade und kühlt das Gemisch jedesmal vor Zusatz weiteren Nitrochinolins wieder ab. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich nach dem Erkalten eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, welche sich beim Erhitzen wieder löst. Man giesst die heisse, hellgelbe Lösung vom Zinn ab, versetzt mit Natronlauge im Ueberschuss und destillirt die alkalische Flüssigkeit, in der weisse Flocken suspendirt sind. Mit den Wasserdämpfen geht ein Oel über, welches schon im Kühler zu schönen, weissen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle wurden mit etwas Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag bei 71—74°. Die Analyse ergab Zahlen, welche nahezu auf Amidolepidin stimmen.

	Berechnet für Amidochinolin, $C_9H_8N_2$,	Gefunden	Berechnet für Amidolepidin, $C_{10}H_{10}N_2$,
C	75.00 pCt.	75.64 pCt.	75.96 pCt.
H	5.55 -	6.84 -	6.33 -
N	19.41 -	17.46 -	17.75 -
	100.00 pCt.		100.00 pCt.

Zur Darstellung des Amidoproduktes hatte ich das von Geigy bezogene Chinolin (Fraktion 215—245°) verwandt, da mir augenblicklich kein selbst dargestelltes Chinolin mehr zu Gebote stand. Das Amidolepidin löst sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe. In verdünnter Schwefelsäure gelöst, giebt es mit chromsaurem Kali eine dunkelrothe Färbung. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässerige Lösung trübt sich auf Zusatz von starker Natronlauge. Aus einer reinen, wässrigen Lösung destillirt es viel langsamer ab, als aus einer mit Natronlauge versetzten, und man kann daher aus den zuerst gewonnenen Destillaten durch Zusatz von Natronlauge und nochmalige Destillation weitere Krystalle von Amidolepidin erhalten. Das Platindoppelsalz ist in kalter, verdünnter Salzsäure noch leichter löslich als das des Nitrochinolins.

Das genauere Studium des Amidochinolins, namentlich in Bezug auf das Verhalten gegen salpetrige Säure, bleibt vorbehalten.

München, 10. März 1879.

---

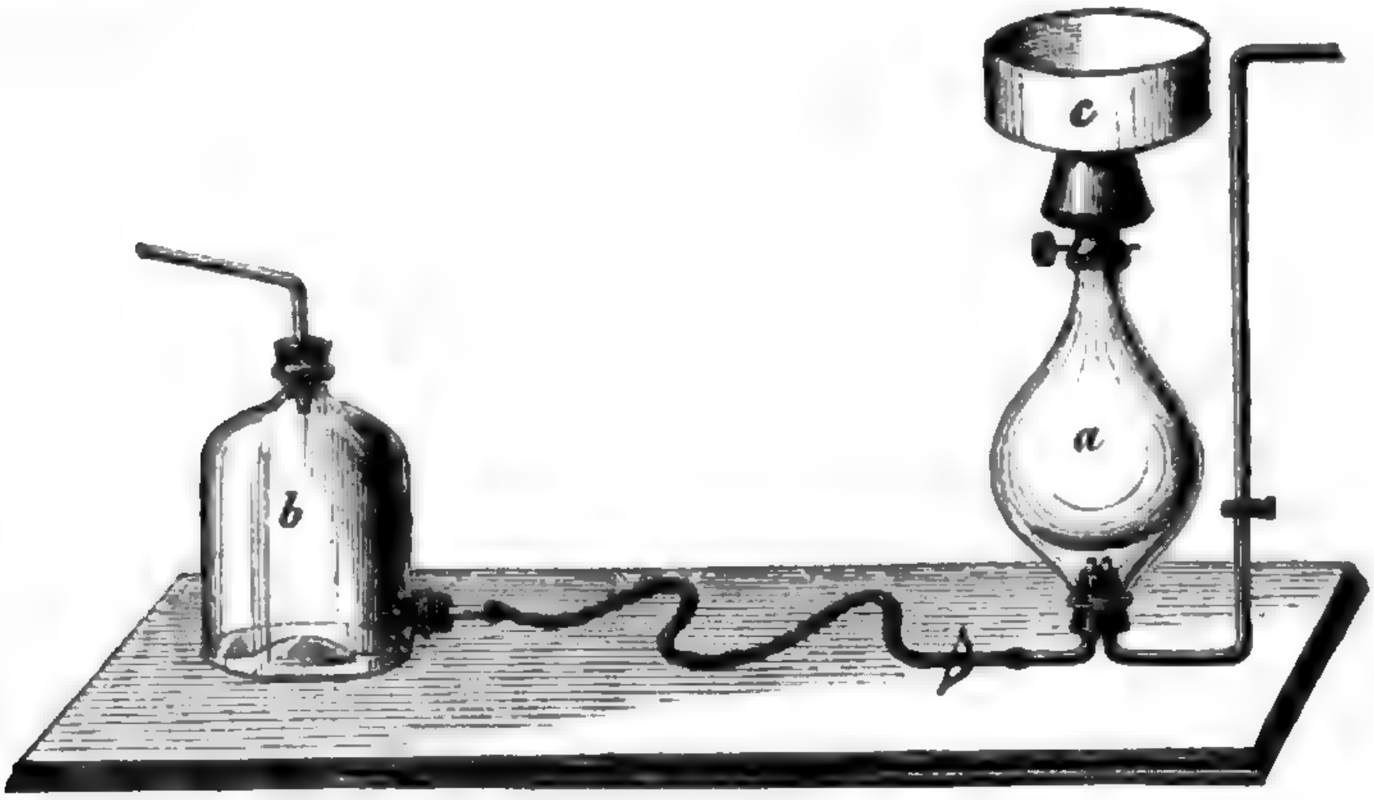
118. Wilhelm Hankó: Eine neue Modification der Simpson'schen Methode, den Stickstoff zu bestimmen.

(Eingegangen am 18. März.)

Es ist bekannt, dass die so oft verbesserte Dumas-Simpson'sche Methode, den Stickstoff zu bestimmen, so complicirt ist, dass die Umständlichkeit des Vorganges häufig auf Kosten der Genauigkeit

der Bestimmung fällt; es ist ferner bekannt, dass die Anwendung des Quecksilbers, welches bei der Bestimmungsmethode als abschliessende Flüssigkeit gebraucht wird, aus verschiedenen Gründen unangenehm, dessen Vermeidung daher wünschenswerth ist.

Anton Fleischer und Nemes halfen diesem Uebelstande durch die Zusammenstellung eines Apparates ab, welcher glücklicherweise die Vortheile des ursprünglichen enthielt, die Nachtheile desselben ausschloss.



Dieser Apparat, durch ein Gestell befestigt, besteht aus einem 200—500 ccm umfassenden Scheidetrichter *a*, an welchem unten ein zweimal durchbohrter Kork angebracht ist. In die eine dieser Oeffnungen wird eine rechtwinklig gebogene Glasröhre gesteckt, welche durch eine längere Kautschukröhre mit einem 1—1½ l fassenden, Kalihydrat enthaltenen Aspirator *b* verbunden ist.

In die zweite Röhre ist eine Z-artig gebogene, in der Mitte mit einem Quetschhahne versehene Glasröhre gebracht, durch welche die Verbindung mit der Verbrennungsröhre bewerkstelligt wird. Durch die Anwendung des bekannten Gesetzes der communicirenden Gefässe, d. h. durch Erheben des Aspirators, wird der Scheidetrichter mit Kalihydrat gefüllt, sowie auch die Z-förmige Röhre, welche dann durch die Kautschuckröhre mit der Verbrennungsröhre verbunden wird.

Nachdem man die Luft durch Kohlensäure aus der Verbrennungsröhre vollständig entfernt hat, verbindet man diese mit der bereits erwähnten Kautschukröhre und durch diese mit dem zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmten Apparat *a*.

Nach der Beendigung der Verbrennung wird auch der in der Röhre befindliche Stickstoff durch einen stärkeren Kohlensäurestrom in den beschriebenen Apparat getrieben. Hierauf schliesst man die Apparate durch die Hähne ab, entfernt diese Apparate von der Verbrennungsröhre und schüttelt, der Absorbirung der Kohlensäure wegen,

den mit dem Kalihydrat gefüllten Apparat heftig. Nachdem alles 12 Stunden lang gestanden, füllt man die am oberen Ende des Scheidetrichters angebrachte Schale *c* mit Wasser und führt den Stickstoff in eine kalibrirte Röhre über und bestimmt, nachdem die Temperatur des abschliessenden Wassers angenommen, das Gasvolumen, die herrschende Temperatur und den Luftdruck berücksichtigend.

Dieser Apparat ist nicht nur leicht zusammen zu stellen, sondern wie ich nach mehreren nach dieser Methode vorgenommenen Analysen selbst erfuhr, auch in der Genauigkeit des Resultates ausgezeichnet.

Laboratorium der Oberrealschule zu Deva in Siebenbürgen.

---

119. W. Koenigs: Synthese des Chinolins aus Allylanilin.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie d. Wissenschaft. zu München.]

(Eingegangen am 14. März.)

Körner hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, das Chinolin sei ein Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff vertreten sei. Es gelang Aronheim[1]) aus dem Phenylbutylen (resp. dem Bromid desselben) das Naphtalin synthetisch darzustellen, und so lag es nahe — die Richtigkeit der Körner'schen Auffassung vorausgesetzt — zu versuchen, ob man vielleicht aus dem Allylanilin Chinolin erhalten könne. Und dies ist mir nun in der That gelungen.

Leitet man Allylanilin über Bleioxyd, das zur schwachen Rothgluth erhitzt ist, so erhält man ein öliges Destillat, welches stark nach Benzonitril riecht. Das Rohprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, von schwer löslichem Anilinsalz abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und zur Zerstörung noch beigemengten Allylanilinsalze mit einer Lösung von chromsaurem Kali gekocht, bis eine abfiltrirte Probe sich durch weitere Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure nicht mehr veränderte. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt; das Chinolin ging mit den ersten Wassertropfen über.

Es entspricht die Bildung des Chinolins aus Allylanilin der von Baeyer und Caro[2]) gefundenen Synthese von Indol aus Aethylanilin.

München, 13. März 1879.

---

[1]) Diese Berichte VI, 67.

[2]) Diese Berichte X, 692.

120. Th. Fleitmann: Ueber die Herstellung walzbaren Nickels und Kobalts und die Verwendbarkeit dieser Metalle im reinen Zustande.

Vorläufige Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Bekanntlich erhält man die beiden in ihrem Verhalten so sehr ähnlichen Metalle Nickel und Kobalt sowohl durch galvanische Fällung aus ihren Lösungen, als auch durch Reduction aus den reinen Oxyden ziemlich leicht in einem dehnbaren Zustande. Versucht man dagegen die beiden Metalle unter den gewöhnlichen Umständen zu schmelzen, so erhält man mehr oder weniger poröse und krystallinische Gussstücke, die eine Bearbeitung mit dem Hammer oder ein Auswalzen nicht gestatten, so sehr man sich auch bemüht, einen Ueberschuss von Kohlenstoff oder Sauerstoff bei dem Einschmelzen zu vermeiden.

Jahrelange vergebliche Nachforschungen nach der Ursache dieses Mangels an Dehnbarkeit bei den geschmolzenen Metallen liessen mich endlich auf die Vermuthung kommen, dass beim Einschmelzen derselben eine Absorption von Kohlenoxydgas stattfinde, und ich suchte nun nach einem Mittel, das Kohlenoxyd in dem Metallbade zu zerstören.

Durch diesen Ideengang geleitet, versuchte ich meinen Zweck durch einen Zusatz von Magnesium zu erreichen, von welchem Metalle es bekannt ist, dass es sowohl Kohlensäure als Kohlenoxyd unter Ausscheidung von Kohle zersetzt.

Der Erfolg war ein höchst überraschender. Schon der Zusatz von $\frac{1}{8}$ pCt. Magnesiummetall verändert gänzlich die Structur der erzielten Gussstücke, die sich jetzt in der Hitze mit Leichtigkeit hämmern und walzen lassen. Das Nickel zeigt diese Dehnbarkeit auch in der Kälte, während das Kobalt in der Kälte eine grosse Härte annimmt, die es für Schneidinstrumente wahrscheinlich verwendbar macht.

Die Gussstücke zeigen zugleich eine grosse Dichtigkeit neben einer dem Gussstahl beinahe gleichkommenden Festigkeit und Zähigkeit, so dass Pferdegeschirre und ähnliche Gegenstände und Formstücke sich daraus darstellen lassen.

Beide Metalle nehmen eine äusserst hohe Politur an und widerstehen vortrefflich der Einwirkung der Atmosphäre. Das Kobalt übertrifft sowohl in Weisse als in Glanz das Nickel, entgegen den Angaben einzelner Lehrbücher (siehe Graham-Otto).

Von den auf solchem Wege dargestellten Nickelgussstücken lassen sich die dünnsten Bleche und Drahtsorten erzielen. Die Bleche er-

tragen die stärksten Proben der Dehnbarkeit, wie die der Gesellschaft vorgelegten Gegenstände zeigen.

Es ist mir ausserdem gelungen, das so erzielte, dehnbare Nickel und Kobalt in der Weissglühhitze mit Stahl und Eisen so zusammenzuschweissen, dass Eisen- und Stahlstücke, die auf einer oder auf beiden Seiten mit Nickel oder Kobalt überzogen worden sind, sich zu den dünnsten Nummern auswalzen lassen, ohne dass eine Loslösung der einander förmlich durchdringenden Metalle stattfindet.

Ob meine im Eingang erwähnte Vermuthung, dass die Wirkung des Magnesiumzusatzes in einer Zersetzung des absorbirten Kohlenoxyds bestehe, richtig ist, werde ich durch fortgesetzte Versuche klarzustellen suchen.

Der Erfolg, den ich erzielt, schliesst natürlich die Unrichtigkeit meiner Anschauung nicht aus und lässt andere Erklärungen über die Wirkung des Magnesiums zu. Ein wesentlicher Procentsatz des zugefügten Magnesiums (in der Regel mindestens die Hälfte) findet sich in der Masse des Metalles vor, und somit ist es ja auch denkbar, dass die kleine Menge des wirklich aufgenommenen Metalles die eigentliche Ursache der gewonnenen Dehnbarkeit des Nickels ist, ähnlich wie gleich geringe Mengen Antimon die entgegengesetzte Wirkung beim Kupfer auszuüben im Stande sind. Mit verschiedenen anderen Metallen, wie Mangan, Aluminium, Calcium etc., habe ich keine gleiche Wirkung zu erzielen vermocht. Bei der grossen Verwandtschaft, die das Magnesium zum Stickstoff besitzen soll, wäre es auch möglich, dass der Zusatz desselben eine Zersetzung von geringen Mengen einer Stickstoffverbindung (Cyan) im Nickel bewirkt.

Auch bei anderen Metallen scheint ein geringer Zusatz von Magnesium eine auffallende Structurveränderung zu bewirken. Ein grobkörniger Stahl z. B. erhält durch Zusatz von $\frac{1}{8}$ pCt. Magnesium einen feinkörnigen, muschligen Bruch, während ein ohne solchen Zusatz umgeschmolzener diese Veränderung nicht zeigt.

Für diejenigen, die meine Versuche wiederholen möchten, mache ich darauf aufmerksam, dass das Magnesium durch ein Loch im Deckel des Tiegels eingebracht werden muss, nachdem man vorher durch Zusatz von einigen Stückchen Holzkohle den Sauerstoff entfernt hat. Andernfalls hat man heftige Explosionen zu befürchten.

Iserlohn, 10. März 1879.

121. Adolf Baeyer: Ueber die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Isatin und auf verwandte Substanzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. März.)

In der letzten Mittheilung über die Synthese des Indigblaus[1]) habe ich ein Chlorid des Isatins beschrieben, welches durch Reduktion in Indigblau übergeführt werden kann. Dieses Chlorid ist seitdem in krystallisirtem Zustand erhalten und analysirt worden.

Isatinchlorid.

5 g Isatin werden mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 8—10 g trocknem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Salzsäureentwicklung ist alles Isatin gelöst und eine dunkelbraune Flüssigkeit entstanden, welche beim Erkalten zu einem Brei von braunen Nädelchen erstarrt. Dieselben werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, sofort mehrmals mit Ligroin ausgewaschen und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu die von der Theorie verlangte, 4 g anstatt 5.5 g.

Das Isatinchlorid ist mit blauer Farbe leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und in Ligroin. Es verschmiert sich zum grössten Theil beim Versuch es umzukrystallisiren, zersetzt sich vollständig beim Stehen an feuchter Luft und beim Erwärmen auf 100°, schmilzt unter Zersetzung gegen 180°.

Die Analyse konnte nur annähernde Zahlen geben, da die Substanz nicht phosphorfrei erhalten werden konnte und beim Glühen nach vorhergegangenem Anfeuchten circa 6 pCt. Phosphorsäure hinterliess. Berechnet man den Phosphor als Phosphoroxychlorid, so ergiebt sich folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	55.66	58.01
H	2.81	2.42
Cl	21.80	21.45.

Trotz dieser Ungenauigkeit reichen die gefundenen Zahlen indessen doch hin um die früher aus theoretischen Gründen angenommene Formel C_8H_4ClNO als richtig erscheinen zu lassen.

Indigblau aus Isatinchlorid.

Zur Darstellung von Indigblau aus dem Isatinchlorid eignen sich folgende zwei Methoden am besten.

[1]) Diese Berichte XI, 1296.

Isatinchlorid wird in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, unter Umschütteln eingetragen. Die anfangs von unzersetztem Chlorid braun gefärbte Flüssigkeit wird schnell farblos, man filtrirt nun und lässt sie 24 Stunden an der Luft stehen.

Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei schnell durch Grün in Violett über, während sich schöne Krystalle von Indigblau absetzen, die von der Indigpurpurin enthaltenden Mutterlauge getrennt werden. Das so erhaltene, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Indigblau gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.2	73.3
H	4.4	3.8.

Die zweite Methode, welche noch bessere Ausbeute zu liefern scheint, besteht darin, dass das Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig übergossen wird. Unter starker Jodausscheidung geht das Chlorid in Indigblau über, welches in gewöhnlicher Weise zu reinigen ist.

Indigpurpurin.

Mit Zinkstaub erhält man aus Isatinchlorid etwa 50 pCt. an blauem Farbstoff, welcher das Blau und das Purpurin in sehr wechselnden Mengen enthält, und zwar überwiegt das Purpurin in der Regel. Das Purpurin wird aus der essigsauren Lösung durch Wasser und kohlensaures Natron ausgefällt, es ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Beim Verdünnen einer alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in krystallinischen Flocken aus, aus Chloroform krystallisirt es in verzweigten Nadeln. Das Absorptionsspectrum seiner Lösungen ist charakteristisch und dabei total verschieden von dem des Indigblaus. Das Indigpurpurin ist isomer mit Indigblau und identisch mit dem von Baeyer und Emmerling[1]) aus Isatin durch Behandlung mit Acetylchlorür, Dreifachchlorphosphor und Phosphor erhaltenen. Die Substanz verhält sich im Allgemeinen wie Indigblau, sublimirt ebenso und giebt z. B. auch eine Küpe, ist indessen den Oxydationsmitteln gegenüber weit beständiger. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	73.2	73.3
H	3.7	3.8
N	10.5	10.7.

Chloroxindolchlorid.

Fünffachchlorphosphor wirkt auf Oxindol ebenso energisch ein wie auf Isatin, das Produkt der Reaktion ist aber schwerer zu isoliren,

[1]) Diese Berichte III, 514.

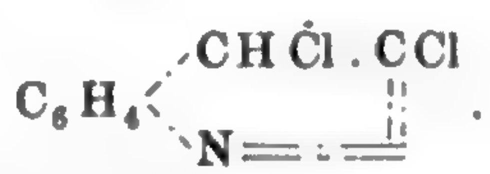
da leicht Verharzung eintritt. Man verfährt am besten folgendermassen. Oxindol in Mengen von 2 g wird mit dem 3—4fachen Gewicht Fünffachchlorphosphor und wenig Phosphoroxychlorid einige Minuten auf 50—60° erwärmt. Man löst darauf die flüssige Masse in Aether und giesst die bräunliche Lösung in einen Kolben, in welchem sich mit Wasser angerührte Schlemmkreide befindet. Nach dem Verdampfen des Aethers destillirt man im Dampfstrom, wobei Oeltropfen übergehen, welche schon im Kühler erstarren.

Das so erhaltene Chloroxindolchlorid besitzt einen zugleich an Indol und an Faeces erinnernden und dabei etwas stechenden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser hervortritt. Unter Wasser schmilzt es beim Kochen, trocken erhitzt erst bei 103—104° und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Aus heissem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, scheidet es sich in glänzenden, farblosen Blättchen aus, genau ebenso wie Indol. In Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin ist es sehr leicht löslich.

Das Chloroxindolchlorid besitzt die Zusammensetzung $C_8H_5Cl_2N$:

	Gefunden			Berechnet
C	52.0	51.4	51.8	51.6
H	3.1	3.1	2.9	2.7
Cl	38.0	—	—	38.17
N	7.9	—	—	7.5.

Der Vorgang bei der Bildung desselben besteht darin, dass zunächst die CONH-Gruppe des Oxindols in derselben Weise wie beim Isatin angegriffen und in CClN verwandelt wird, zugleich findet aber auch Ersetzung eines Wasserstoffatomes durch ein Chloratom unter Bildung von Dreifachchlorphosphor statt. Die Frage ob dieses Chloratom in das Benzol oder in die Seitenkette tritt, kann leicht entschieden werden, da das Dioxindol bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor denselben Körper liefert, wodurch bewiesen ist, dass das Chlor an die Stelle des Hydroxyls im Dioxindol tritt und also sich in die Seitenkette begiebt. Die Formel des Chloroxindolchlorids ist demnach folgende:



Sehr bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des Chloroxindolchlorids. Von Kalilauge wird es zwar gelöst, durch Säuren aber unverändert wieder ausgefällt, während Isatinchlorid schon durch Wasser zersetzt wird. Ebenso wirkt Natriumamalgam weder in wässriger, noch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darauf ein, kurz es finden sich die Chloratome in diesem Körper ähnlich fest gebunden vor wie im Chlorbenzol. Die Substanz hat ferner keinen basischen Charakter und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Concentrirte

Schwefelsäure zersetzt dieselbe sofort unter Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung eines in Wasser unlöslichen, amorphen, grünen Körpers von offenbar sehr complicirter Natur.

Indol aus Chloroxindolchlorid.

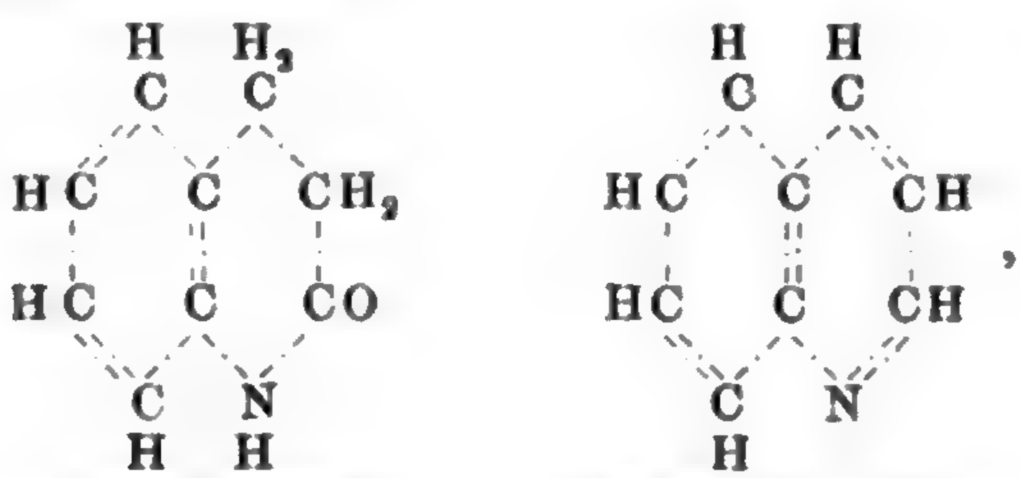
Die Zusammensetzung des Chloroxindolchlorids stimmt mit der eines zweifach gechlorten Indols überein, auch gelingt es leicht auf trocknem Wege durch Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat und Eisenfeile Indol daraus darzustellen. Schwieriger ist indessen diese Ueberführung auf nassem Wege zu bewerkstelligen. Es ist oben schon bemerkt, dass Natriumamalgam Chloroxindolchlorid nicht angreift. Trägt man aber in eine kochende alkoholische Lösung Natriumstücke ein, so entweichen bei steigender Temperatur Dämpfe, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben. Noch besser gelingt dieser Versuch bei Anwendung von Amylalkohol. Sehr auffallend ist das Verhalten des Chloroxindolchlorids gegen rauchende Jodwasserstoffsäure, indem dadurch das Chlor unter starker Jodausscheidnng schon in der Kälte eliminirt wird. Leider bildet sich dabei aber nicht, wie man erwarten konnte, Indol, sondern ein amorpher, farbloser Körper, den ich vorläufig Retinindol nennen will. Zur Darstellung desselben trägt man Chloroxindolchlorid in mit Jodwasserstoffgas gesättigten Eisessig ein, der zur Entfernung des Jods mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff versetzt ist. Aus der Eisessiglösung fällt Wasser weisse, amorphe Flocken von Retinindol, welche nicht zum Krystallisiren gebracht und daher auch nicht analysirt werden konnten. Das Retinindol besitzt schwach basische Eigenschaften, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Natronlauge unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In Eisessig gelöst und mit salpetrigsaurem Kali versetzt giebt es eine rothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. Mit Eisessig ertheilt es ferner einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn eine rothe Färbung. Diese Farbenreactionen stimmen, wie man sieht, mit dem Verhalten des Indols vollständig überein, und andererseits erinnert die Beschaffenheit dieses Körpers sehr an das von Hrn. Königs im hiesigen Laboratorium vor kurzem dargestellte, amorphe Reductionsprodukt des Chinolins, welches ebenfalls durch salpetrige Säure roth gefärbt wird. Beim Erhitzen des Retinindols destillirt unter theilweiser Verkohlung ein krystallinisch erstarrendes Oel über, welches alle Eigenschaften des Indols besitzt. Fasst man diese Reactionen zusammen, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Retinindol zum Indol in derselben Beziehung steht, wie der Königs'sche Körper zum Chinolin.

Die eben geschilderten, interessanten Umwandlungsprodukte des Oxindols führten darauf, verwandte Körper aufzusuchen, um dieselben ebenfalls der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auszusetzen. So

hat Hr. Jackson auf meine Veranlassung aus der methylirten Phenylessigsäure — der Hydratropasäure — das methylirte Oxindol mit dem Methyl in der Seitenkette, dargestellt und ist mit dem Studium desselben beschäftigt. Aus der Reihe der Zimmtsäure sind zwei Oxindole bekannt, das Carbostyril und das Hydrocarbostyril von Buchanan und Glaser [1]). Das Carbostyril, welches nach meinen Versuchen das innere Anhydrid der Orthoamidozimmtsäure zu sein scheint, unterscheidet sich dadurch von dem Oxindol, dass es ebenso wie das Cumarin nicht spontan aus der zugehörigen Säure entsteht, sondern nur unter gewissen Bedingungen. Das Hydrocarbostyril entspricht dagegen völlig dem Oxindol. Reducirt man die rohe Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Natronlauge, so extrahirt Aether sofort das Hydrocarbostyril, welches keine sauren, wohl aber schwach basische Eigenschaften besitzt. Der so erhaltene Körper,

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH_2\,CH_2\,CO \\ NH \text{———} \end{matrix} \right. ,$$

verhält sich nun gegen Fünffachchlorphosphor genau wie Oxindol. Man erhält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, leicht krystallisirendes Produkt, welches schwach nach Chinolin riecht. Behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so wird Chlor entzogen und ein nicht flüchtiger, farbloser Körper gebildet, der, mit Chromsäure oxydirt auf Zusatz von Natronlauge ein ganz wie Chinolin riechendes, flüchtiges, basisches Oel liefert. Die Bildung von Chinolin auf diesem Wege, welche übrigens noch der genaueren experimentellen Bestätigung bedarf, hat zwar nichts Auffallendes, wenn man sich der Körner'schen Formel erinnert:



Hydrocarbostyril — Chinolin nach Körner

jedoch dürfte der dadurch in Aussicht gestellte Zusammenhang zwischen der Chinin- und der Indigogruppe einer besonderen Beachtung werth sein. Ich möchte mir das Studium analoger Orthoamidosäuren in dieser Richtung und speciell die Einwirkung des Fünffach-

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1869.

chlorphosphors auf dieselben vorbehalten, und sage schliesslich Hrn. P. Friedländer für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen besten Dank.

122. W. Demel: Ueber das Amidonitrosulfuret des Eisens.

[Auszug aus einer der k. Akademie d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Arbeit.]

(Eingegangen am 13. März.)

Durch Reaction von Schwefelammonium, salpetrigsaurem Kali und einer Eisenoxydulsalzlösung erhielt Roussin [1]) das „Binitrosulfuret des Eisens" und gab dieser Verbindung die Formel:

$$Fe_2 S_2 NO_2 + Fe S NO_2 + S H.$$

Nach ihm beschäftigte sich Porczinsky [2]) und später Rosenberg [3]) mit dieser Substanz. Beide gaben neue Darstellungsmethoden an und stellten neue Formeln auf.

Die differirenden analytischen Resultate und Ansichten über diese interessante Verbindung veranlassten mich, dieselbe einer Untersuchung zu unterziehen. Ich befolgte die Darstellungsmethode Roussin's, es gelang mir aber trotz mehrfacher Modificationen niemals, eine vollständige Auflösung des bei der oben erwähnten Reaction entstehenden Niederschlages herbeizuführen; aus dem Filtrate jedoch erhielt ich Krystalle, zuerst in Form von schwarzen Nadeln, beim Umkrystallisiren aus Wasser aber als prachtvoll glänzende, kleine, schwarze Prismen.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Darstellungsart am geeignetsten. Man löst 20 g salpetrigsaures Kali (von Trommsdorff) in 300 ccm Wasser und bringt die Lösung zum Sieden, worauf 40 ccm gewöhnliche Schwefelammoniumlösung zugesetzt werden, und dieses Gemenge wenige Minuten lang erhitzt wird. Unter Umschwenken des Kolbens, in welchem die Reaction stattfindet, wird dann eine Lösung von 33 g krystallisirtem Eisenvitriol in 200 ccm Wasser nach und nach zugesetzt und die Flüssigkeit noch zehn Minuten lang sieden gelassen. Hiebei löst sich der entstandene schwarze Niederschlag zum Theile auf, während die Flüssigkeit eine dunkelbraungrüne Farbe annimmt. Man filtrirt, und es scheiden sich aus dem Filtrate die schwarzen Krystalle aus. Die Mutterlaugen zersetzen sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade unter Abscheidung einer braunen, Schwefel und Eisen enthaltenden Substanz.

Die Krystalle zersetzen sich an der Luft, lassen sich indessen im luftverdünnten Raume und am besten in zugeschmolzenen Röhren

[1]) Ann. Chem. Pharm. 107, 120.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 125, 302.
[3]) Diese Berichte III, 312.

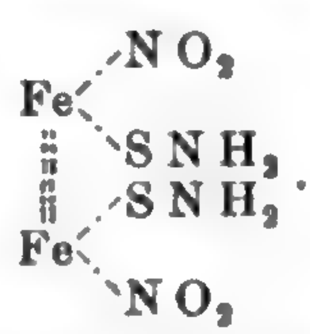
in Kohlensäureatmosphäre aufbewahren. In Wasser sind sie leicht, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich. In der wässerigen Lösung bewirkt Salzsäure Schwefelwasserstoffgasentwickelung, concentrirte Salzsäure aber verursacht schon in der Kälte Entwickelung von braunen Dämpfen. Mit Kalilauge gekocht, erfolgt starke Entwickelung von Ammoniak. Bereits unter 100° C. zersetzt sich diese Verbindung, für sich erhitzt, verglimmt sie heftig unter Bildung eines schwarzen Körpers, der als Schwefeleisen erkannt wurde.

Die Analyse ergab, dass der Stickstoff nicht nur an Sauerstoff, sondern auch zum Theile an Wasserstoff gebunden ist, da sowohl die Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas, als auch diejenige nach Will und Varrentrapp zu Resultaten führte. Die Menge des nach Will und Varrentrapp gefundenen Stickstoffes erfordert für die Amidogruppe gerade soviel Wasserstoff, als durch die Verbrennung der Substanz mit chromsaurem Bleioxyd gefunden wurde. Die so im Mittel gefundenen 10.16 pCt. Stickstoff verlangen theoretisch 1.45 pCt. Wasserstoff um NH_2 zu bilden; es wurden im Mittel gefunden: 1.48 pCt. Wasserstoff. Sowohl durch diese quantitativen Bestimmungen, als auch durch das oben erwähnte Verhalten gegen Aetzkali erscheint die Existenz der Amidogruppe in dieser Verbindung als nachgewiesen. Die übrigen Bestimmungen wurden nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt, und führe ich hier nur das Mittel des gefundenen Procentgehaltes an jedem Bestandtheile an.

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet
Fe	37.12	37.33
S	21.38	21.33
N	18.52 (n. Dumas)	18.66
H	1.48	1.33
O	—	21.35
		100.00.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen am besten der empirischen Formel $FeSN_2H_2O_2$.

Die Constitution dieser Verbindung liesse sich durch nachfolgende Formel ausdrücken:



In dem Glauben, analoge Verbindungen erhalten zu können, habe ich Versuche ähnlicher Art auch mit Kobalt-, Nickel- und Mangansalzen angestellt, es ist mir jedoch nicht geglückt, das gewünschte Resultat zu erzielen.

Wien, Laborat. d. Prof. A. Bauer a. d. k. k. techn. Hochsch.

123. G. v. Bechi: Ueber eine neue Bildungsweise der Ketone.

(Eingegangen am 13. März.)

Es ist vor längerer Zeit Freund[1]) gelungen, durch Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle, eine allgemeine Bildungsweise der Ketone zu entdecken. Es liess sich erwarten, dass, durch Ersetzen der Zinkalkyle durch Jodalkyle in Gegenwart von metallischen Natrium, dieselbe Reaction eintreten würde, d. h. der Säurerest sich direct mit dem Alkoholradical verbinden, und ein Keton liefern würde.

Diese Hoffnung hat sich auch in der That bestätigt und ich erlaube mir hiermit der Gesellschaft das Resultat einiger Vorversuche mitzutheilen.

Wird in eine verdünnte, ätherische Lösung von molekularen Mengen Jodäthyl und Benzoylchlorid allmählig unter guter Abkühlung die nöthige Menge (2 Mol.) Natrium in dünnen Scheiben eingetragen, so beobachtet man anfangs keine Einwirkung; nach einiger Zeit scheidet sich aber am Boden des Gefässes ein gelbes Pulver ab, dessen Menge langsam zunimmt. Nach 48 Stunden ist die Reaction als beendet anzusehen, und es findet sich unter der gelbbraun gewordenen Flüssigkeitsschicht ein reichlicher Niederschlag von Jod- und Chlornatrium. Das Ganze wird jetzt mit gewöhnlichem Aether ausgezogen, und die ätherische Lösung auf dem Wasserbade verdampft.

Es hinterbleibt dann eine braune Flüssigkeit, welche mit Kalilauge und Wasser gewaschen und endlich mehrmals fractionirt wird.

Unter Anderem destillirt zwischen 205—210° ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel über, von aromatischem, sehr angenehmen, dem Acetophenon ähnlichen Geruch, welches die Eigenschaften des Phenyläthylketons von Kalle[2]) besitzt.

Eine Verbrennung ergab Zahlen, welche über die Identität beider Verbindungen keinen Zweifel lassen.

0.246 Substanz gaben 0.170 H_2O und 0.725 CO_2. Daraus folgt C = 80.4 pCt.; H = 7.67 pCt.

	Berechnet für $C_6H_5COC_2H_5$	Gefunden
C	80.6	80.4
H	7.5	7.67.

Neben diesem Keton entsteht hauptsächlich ein höher siedender, bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper, über dessen Natur sich vorläufig nichts sagen lässt.

Die Reaction verläuft also theilweise nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ \vdots \\ CO\cdots Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ \vdots \\ J \end{matrix} + Na_2 = NaJ + NaCl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ C_2H_5 \end{matrix} .$$

[1]) Liebig's Annalen 118, 1.

[2]) Liebig's Annalen 119, 165.

Mit dem genaueren Studium dieser und ähnlicher Reactionen bin ich eben beschäftigt und möchte mir gerne diesen Gegenstand für einige Zeit vorbehalten wissen.

Genf, Universitätslaboratorium, den 8. März 1879.

124. C. Böttinger: Notiz über den Wassergehalt des Calciumglycolats.

[Mitgetheilt aus d. chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 13. März.)

Die Literatur enthält über den Wassergehalt des krystallisirten glycolsauren Calciums verschiedenerlei Angaben.

So beschreibt F. Schulze[1]) ein Salz, welches der Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 3H_2O$ entspricht, und eine Substanz von derselben Zusammensetzung gewinnt auch L. Carius aus einer Glycolsäure anderer Herkunft.

C. Fahlberg[2]) dagegen erhält zwei verschiedene Kalksalze der Glycolsäure. Das eine derselben ist wasserfrei, das andere Salz scheidet sich beim Verdunsten der kalten Lösung mit vier Molekülen Krystallwasser ab. Während Fahlberg richtige Analysen veröffentlicht, irrt er sich in der Berechnung seiner Werthe, worauf von R. Fittig[3]) hingewiesen wird.

Carius[4]) berichtet in einer neuen Arbeit über das Verhalten des Calciumglycolats. Er gewinnt gleichfalls das wasserfreie Salz und glaubt jetzt das Salz, welches mit drei Molekülen Wasser krystallisirt, für ein Gemenge des wasserfreien Salzes und des von Fahlberg beschriebenen wasserhaltigen Salzes ansehen zu müssen. Die Lösung seines Glycolats (3 Mol. Wasser) enthält noch einen amorphen Körper. Dieser Umstand verführt leicht zur Annahme, dass Carius gar kein reines Salz in Händen gehabt habe.

Es muss auffallen, dass das (wie Fahlberg angibt) in Wasser ausserordentlich schwer lösliche, wasserfreie Salz sich mit dem leichter löslichen, wasserhaltigen Salze in einem so constanten Verhältnisse $((C_2H_3O_3)_2Ca + 3[(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O])$ vermengen soll, so dass sich in dem Gemenge gerade drei Moleküle Wasser vorfinden. Das Befremden wird erhöht, wenn man vernimmt, dass dieses Gemenge sich aus einer in der Wärme stark eingeengten, jedenfalls übersättigten Lösung ausscheiden soll.

Ich habe mir chemisch reines, glycolsaures Calcium durch Zersetzung des basischen Kalksalzes der Glyoxylsäure bereitet. Das

[1]) Jahresberichte für Chemie etc. 1862, 284. Z. Ch. Ph. 1862, 616, 682.
[2]) Daselbst 1873, 537.
[3]) Daselbst 1874, 570.
[4]) Daselbst 1874, 570.

Salz besass die bekannten Eigenschaften. Die Analyse bestätigte die Reinheit meines Körpers.

0.5268 g lufttrocknes Salz verloren bei 115° 0.1468 g Wasser entspr. 27.85 pCt. Wasser.

0.1542 g entwässertes Salz lieferten 0.1108 g $CaSO_4$ entspr. 0.03259 g Calcium = 21.12 pCt. Calcium.

Die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$ verlangt 27.48 pCt. Wasser.

Die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca$ verlangt 21.05 pCt. Calcium.

Die in der Wärme bereitete, wässrige Lösung dieses Salzes wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt. Die Lösung blieb während des Eindampfens vollkommen klar. Die warme, concentrirte Lösung erstarrte nach dem Entfernen aus dem Wasserbade zu einem filzigen Krystallbrei. Das lufttrockene Salz gleicht durchaus dem entwässerten Calciumglycolat. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Werthe:

0.2785 g lufttrockenes Salz verloren bei 115° 0.0622 g Wasser = 22.33 pCt. Wasser.

0.2074 g entwässertes Salz lieferten 0.1482 g $CaSO_4$ entspr. 0.04359 g Ca = 21.03 pCt. Calcium.

Das entwässerte Salz besitzt demnach den richtigen Kalkgehalt, entsprechend der Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca$ (Ber. 21.05 pCt. Calcium), während der Wassergehalt des lufttrockenen Salzes scharf übereinstimmt mit dem Werthe, welchen die Formel $(C_2H_3O_3)_2Ca + 3H_2O$ verlangt. (Ber. 21.12 pCt. Wasser.)

Diese Resultate berechtigen meines Erachtens zu dem Schlusse, das glycolsaure Calcium besitze die Fähigkeit, je nach der Temperatur und Sättigung seiner Lösung, mit einer wechselnden Zahl von Wassermolekülen zu krystallisiren. Eine ebensolche Erfahrung hat bei anorganischen Salzen, man denke z. B. nur an die Sulfate des Natriums, des Magnesiums, schon lange nichts Auffallendes mehr.

Braunschweig, 9. März 1879.

125. E. Mulder: Beitrag zur Kenntniss der Ureïde; Synthese von Dimethylbarbitursäure.

(Eingegangen am 13. März.)

Das Nachstehende schliesst sich der Mittheilung über β-Guanidopropionsäure (diese Berichte IX, 1902) an und enthält nähere Untersuchungen, welche zu dem Zweck unternommen wurden, geschlossene Ketten von Harnstoffderivaten mit drei der Reihe nach miteinander verbundenen Atomen Kohlenstoff darzustellen. Es wurde zuerst die Darstellung von Malonsäureanhydrid durch Acetylchlorid versucht, welche jedoch nicht gelang, ebensowenig mit $AgO.CO.CH_2.CO.OAg$, während $AgO.CO.CH_2.CO.OH$ mit $NaO.CO.CH_2.CO.OH$

und Silbernitrat nicht erhalten werden konnte. Eigenthümlich ist das Verhalten von $NaO.CO.CH_2.CO.ONa$ (durch Neutralisation des sauren Salzes mit CO_3NaH und nachherigem Hinzufügen von Alkohol dargestellt, es krystallisirt mit 1 H_2O, welches sich bei 130° austreiben lässt) gegen Acetylchlorid; es bildet damit bei gewöhnlicher Temperatur eine roth gefärbte Masse.

Versuche zur Darstellung von $C_2H_5.CO.CH_2.CO.Cl$ misslangen. Malonsaures Aethyl in Alkohol giebt mit alkoholischem Natron eine gallertartige Masse, welche zu einer augenscheinlich amorphen Verbindung eintrocknet und zum genannten Zweck weniger geeignet ist, während das krystallinische $C_2H_5O.CO.CH_2.COOH$ mit Phosphoroxychlorid, sogar beim Destilliren „in vacuo" nur gefärbte Zersetzungsprodukte bildet.

Das Anhydrid der Cyanessigsäure kann ebensowenig wie das der Malonsäure mittels Acetylchlorid dargestellt werden. Dagegen giebt das Reactionsprodukt von Cyanessigsäure und Phosphorpentachlorid mit Schwefelkohlenstoff eine flüssige Verbindung, augenscheinlich: $CN.CH_2CO.Cl$.

Nach längerem Stehen geht letztere in eine gefärbte, feste Masse über, die nach Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Aether einen orangeroth gefärbten Körper zurücklässt. Das frische, rohe Cyanacetylchlorid reagirt auf Harnstoff. Das Produkt, mit Alkohol gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, giebt eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Berechnet für $NC.CH_2.CO.NH.CO.NH_2$
Kohlenstoff	37.9	37.8	37.5	37.8
Wasserstoff	4.1	4.3	4.2	3.9
Stickstoff	—	33.5	33.2	33.0.

Cyanacetylharnstoff ist in Wasser und Alkohol wenig löslich; bei ungefähr 200—210° schmilzt er unter Zersetzung. Diese Kette ist das erste synthetisch dargestellte Harnstoffderivat mit drei der Reihe nach mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen, wie dies bei der Barbitursäure, in die es jedoch nicht verwandelt werden konnte, der Fall ist.

Cyanacetylchlorid bildet mit Dimethylharnstoff einen krystallinischen Körper, der erhalten wird, indem man das rohe Produkt mit Alkohol behandelt und das Zurückbleibende aus warmem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	I.	II.	Berechnet für $NC.CH_2.CO.NCH_3.CO.NH.CH_3$
Kohlenstoff	46.1	46.2	46.4
Wasserstoff	6.1	6.2	5.8
Stickstoff	—	27.5	27.0.

Dieser Körper kann bis zu 260° erhitzt werden, ohne zu schmelzen, sich zu verflüchtigen oder zersetzt zu werden. Cyanacetyldimethylharnstoff giebt in wässerige Lösung mit Bromwasser eine krystallinische Verbindung (II). Die Mutterlauge, welche von der Bereitung des Cyanacetylharnstoffs herrührt, giebt einen in plattenförmigen Nadeln krystallisirenden, in Wasser löslichen Körper (A), dessen wässerige Lösung mit Bromwasser eine Verbindung (I) bildet, welche dieselbe Eigenschaften wie die vorige, so z. B. einen Schmelzpunkt von 175° bis 180°, besitzt.

Malonsäure giebt mit Phosphorpentachlorid unter Freiwerden von Chlorwasserstoff ein flüssiges Produkt, woraus Schwefelkohlenstoff kein Malonsäurechlorid, $Cl.CO.CH_2.CO.Cl$, ausscheidet, und woraus durch Destillation, sogar in vacuo, dieses Chlorid nicht erhalten werden kann, weil es sich zersetzt, während gefärbte Produkte gebildet werden. Dimethylharnstoff giebt jedoch mit der Mischung von Malonsäurechlorid und Phosphoroxychlorid eine Verbindung, welche in Eigenschaften mit A übereinstimmt (mit Schwefelkohlenstoff und darnach mit etwas Wasser zu waschen und aus Wasser umzukrystallisiren), und dieses mit Bromwasser (III) den oben erwähnten Körper.

Die Analysen der Bromverbindung führten zu den folgenden Zahlen:

	I.	II.	III. a	III. b	Berechnet für $CO\langle{}^{NCH_3-CO}_{NCH_3-CO}\rangle CBr_2$
Kohlenstoff	22.7	—	23.1	—	22.9
Wasserstoff	2.1	—	2.2	—	1.9
Brom	50.6	50.9	—	50.8	50.9
Stickstoff	9.3	—	—	—	8.9.

Verbindung A gab bei Analyse:

	I.	II.	Berechnet für $CO\langle{}^{NCH_3-CO}_{NCH_3-CO}\rangle CH_2$
Kohlenstoff	45.9	—	46.1
Wasserstoff	5.4	—	5.1
Stickstoff	—	18.3	17.9.

Dimethylbarbitursäure ist in Wasser und Alkohol sehr löslich; sie schmilzt bei ungefähr 123° und kann sublimirt werden. Wird sie auf dem Wasserbade mit starker Salpetersäure eingedampft und darauf in eine ammoniakhaltige Atmosphäre gebracht, so entsteht eine purpurrothe Färbung.

Dimethyldibrombarbitursäure wurde zwischen Papier einige Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sie sich so wie auch das Papier purpurroth färbte.

Die Bildung der Dimethylbarbitursäure aus Cyanacetyldimethylharnstoff und aus Malonsäurechlorid und Dimethylharnstoff und das Entstehen der Dimethyldibrombarbitursäure lassen sich in folgender Weise erklären:

1) $$NC - CH_2 - CO - NCH_3 . - CO - NHCH_3 + H_2O$$
$$= CO\left\langle\begin{array}{l} NCH_3 - CO \\ NCH_3 - CO \end{array}\right\rangle CH_2 + NH_3.$$

2) $$Cl - CO - CH_2 - CO - Cl + NHCH_3 - CO - NHCH_3$$
$$= CO\left\langle\begin{array}{l} NCH_3 - CO \\ NCH_3 - CO \end{array}\right\rangle CH_2 + 2HCl.$$

3) $$CO\left\langle\begin{array}{l} NCH_3 - CO \\ NCH_3 - CO \end{array}\right\rangle CH_2 + 4Br$$
$$= CO\left\langle\begin{array}{l} NCH_3 - CO \\ NCH_3 - CO \end{array}\right\rangle CBr_2 + 2BrH.$$

Cyanacetyldimethylharnstoff löst sich leicht in Salpetersäure zu einer farbloßen Flüssigkeit auf, die allmälig eine schön purpurrothe Farbe annimmt (auf gleiche Weise verhält sich die alkoholische Mutterlauge von der Bereitung von Cyanacetyldimethylharnstoff). Nachdem die Lösung Wochen lang im Exsiccator über Kalk gestanden, hinterliess sie eine purpurroth gefärbte Masse, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether und Trocknen des Salzes im Exsiccator blieb ein purpurrothes Pulver zurück. Letzteres wurde schon bei 100° zersetzt, und in eine gelb gefärbte Substanz umgesetzt; stärker erhitzt, wurde es wieder purpurroth und gab purpurrothe Dämpfe (Murexoin lässt sich sublimiren).

0.1 g Cyanacetyldimethylharnstoff und 2 g starke Salpetersäure gaben beim Erhitzen im Wasserbade eine purpurrothe Lösung, die, nachdem das Erhitzen eine Stunde fortgestzt worden, noch nicht ganz verschwunden war. Diese purpurrothe Verbindung ist dagegen in Gegenwart von Wasser wenig beständig (und wird durch Ammoniak zersetzt). Eine concentrirte Lösung dieser Verbindung in Wasser gab im Exsiccator einen in hellgelbgefärbten Nadeln krystallisirten Körper, sehr löslich in Wasser (also keine Amalinsäure), der sich mit Ammoniak zuerst purpurroth, darauf braunroth färbt (wie Amalinsäure), welche gefärbte Verbindung durch Salpetersäure gleich zersetzt wird, nicht mit Ammoniak (Eigenschaften von Murexoin).

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass wenigstens zwei purpurrothe Verbindungen unterschieden werden müssen.

Zuweilen verursacht Cyanacetyldimethylharnstoff mit Salpetersäure im Exsiccator über Kalk unter Gasentwickelung die Bildung eines in

farblosen Prismen krystallisirenden Körpers, der sogar in kochendem Wasser unlöslich, und also keine Amalinsäure ist, wie auch aus seinem Verhalten gegen Ammoniak hervorgeht.

---

126. C. Fahlberg und Ira Remsen: Ueber die Oxydation des Orthotoluolsulfamids.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]

(Eingegangen am 14. März.)

Vor einigen Jahren [1]) hat der Eine von uns (R.) Versuche angestellt, um aus der Orthotoluolsulfosäure die Orthosulfobenzoësäure darzustellen. Mittelst Chromsäure gelang es nicht die Umwandlung zu bewirken; es wurde aber versprochen, auf die Reaction wieder zurückzukommen. In der citirten Abhandlung heisst es: „Es ist möglich, dass andere Oxydationsmittel, wie z. B. übermangansaures Kalium, bessere Resultate liefern mögen. Ein vorläufiger Versuch mit diesem Salze in alkalischer Lösung zeigte, dass Oxydation leicht stattfindet, und ich hoffe, bald diese Reaction näher studiren zu können." Wir haben nun das Studium dieses Gegenstandes aufgenommen und theilen hier in Kurzem die gewonnenen Resultate mit. Die Details werden in einer ausführlichen Abhandlung später veröffentlicht.

Orthotoluolsulfochlorid wurde zuerst dargestellt und so vollständig wie möglich durch Abkühlung und Filtration von dem festen Parachlorid getrennt. Auf diese Weise haben wir eine ziemlich grosse Menge des Orthotoluolsulfamids im Zustande vollkommener Reinheit erhalten. Es schmolz bei 153—154° und lieferte durch Schmelzung mit Kalihydrat nur Salicylsäure.

Von dem reinen Amid wurden 10 g mit 40 g übermangansaurem Kalium, in einem Liter Wasser gelöst, 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde das noch im Ueberschuss vorhandene übermangansaure Kalium durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, und das Manganoxydhydrat abfiltrirt. Das Filtrat wurde auf circa 200 ccm eingedampft und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Dadurch entstand ein Niederschlag. Dieser wurde aus Wasser umkrystallisirt und dann analysirt. Drei Schwefelbestimmungen gaben 17.61, 17.40 und 17.67 pCt. Schwefel.

Eine Stickstoffbestimmung gab 7.94 pCt. Stickstoff. Eine Substanz von der Formel $C_7H_5O_3NS$ verlangt 7.65 pCt. Stickstoff und 17.48 pCt. Schwefel.

Es ist also klar, dass das ursprünglich Amid nicht wie erwartet in die entsprechende Orthosulfaminbenzoësäure umgewandelt worden,

---

[1]) Annalen der Chemie 178, 293.

denn letztere Verbindung verlangt 15.92 pCt. Schwefel und 6.97 pCt. Stickstoff. Das erhaltene Produkt hat vielmehr die Zusammensetzung der Orthosulfaminbenzoësäure minus Wasser. Es ist ein Condensationsprodukt, wie viele solche in der Orthoreihe schon von Anderen beobachtet worden sind. Wir brauchen hier nur an die Untersuchungen von Ladenburg zu erinnern. Diese haben bekanntlich ergeben, dass die Bildung solcher Condensationsprodukte für die Verbindungen der Orthoreihe charakteristisch ist. Wir nennen den Körper Anhydroorthosulfaminbenzoësäure und schreiben ihm folgende Formel zu

$$C_6H_4\begin{cases} CO \\ SO_2 \end{cases}NH.$$

Die Verbindung ist allerdings keine Säure, aber auch eigentlich kein Anhydrid. Da aber die Salze der Orthosulfaminbenzoësäure sich sehr leicht daraus darstellen lassen, so scheint der gewählte Name geeignet, die Natur der Verbindung zu bezeichnen.

Die Anhydroorthosulfaminbenzoësäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich jedoch in heissem Wasser bedeutend leichter und kann daraus umkrystallisirt werden, Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht. Sie schmilzt bei 220° (uncor.) unter theilweiser Zersetzung. Sie schmeckt angenehm süss, sogar süsser als der Rohrzucker. In sehr verdünnten Lösungen ist ihre Gegenwart leicht durch den Geschmack zu erkennen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie vollständig in reine Salicylsäure über.

Phosphorsuperchlorid wirkt weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur auf die Verbindung ein, eine Thatsache, welche für die Abwesenheit von Hydroxyl spricht. Es wurde versucht, den Aethyläther nach der gewöhnlichen Methode, durch Auflösen in absolutem Alkohol und Einleitung von trockener Salzsäure, darzustellen, aber es gelang nicht. In allen Fällen wurde der Körper wiedergewonnen. Der Versuch lehrte aber, dass Anhydrosulfaminbenzoësäure in salzsäurehaltigem Alkohol schwerer löslich ist als in reinem Alkohol, denn als Salzsäure einige Zeit in die alkoholische Lösung eingeleitet wurde, schied sich der ursprüngliche Körper krystallinisch aus.

In wässeriger Lösung zeigte die neue Verbindung die Eigenschaften einer Säure. Durch Neutralisation der Lösung mit kohlensauren Salzen wurden Salze dargestellt, und diese hatten die Zusammensetzung von Salzen der Sulfaminbenzoësäure

$$C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO_2NH_2. \end{cases}$$

Aus diesen Salzen scheiden stärkere Säuren Anhydrosulfaminbenzoësäure und nicht Sulfaminbenzoësäure aus. Hiernach ist die Säure in freiem Zustande nicht existenzfähig.

grupposulfaminbenzoësaures Barium,

$$\left(C_6H_4\begin{matrix} \diagup COO \\ \diagdown SO_2NH_2 \end{matrix}\right)_2 Ba + 4\tfrac{1}{2}\, H_2O,$$

Die sulf... durch Behandlung der wässerigen Lösung der Anhydrosulfoaminbenzoësäure mit kohlensaurem Barium dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in kaltem und warmen Wasser, krystallisirt aber aus einer concentrirten Lösung in glänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln. Bei längerem Stehen an der Luft verwittert es und enthält dann nur 9.02 pCt. oder 3 Mol. Wasser. Bei der Analyse wurden 22.51 pCt. Barium und 12.87 pCt. Wasser gefunden, während obige Formel mit $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser 22.17 pCt. Barium und 13.10 pCt. Wasser verlangt.

Orthosulfaminbenzoësaures Magnesium,

$$\left(C_6H_4\begin{matrix} \diagup COO \\ \diagdown SO_2NH_2 \end{matrix}\right)_2 Mg + 6\tfrac{1}{2}\, H_2O,$$

krystallisirt in langen, durchsichtigen, derben Nadeln, die sich erst aus sehr concentrirten Lösungen bilden. Es krystallisirt aus alkoholischer wie aus wässeriger Lösung mit derselben Menge Krystallwasser.

Das aus Wasser krystallisirte Salz gab bei der Analyse 21.41 pCt. Wasser und 4.81 pCt. Magnesium.

Das aus Alkohol erhaltene Salz gab 21.68 pCt. Wasser und 4.70 pCt. Magnesium.

Die Formel mit $6\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser verlangt 21.62 pCt. und 4.44 pCt. Magnesium.

Das Bleisalz bildet eine syrupartige Masse die selbst nach längerem Stehen nicht erhärtet.

Die Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze sind sehr leicht löslich in kaltem und heissem Wasser und in Alkohol. Aus sehr concentrirten Lösungen krystallisiren sie in feinen Nadeln.

Alle Salze der Orthosulfaminbenzoësäure schmecken sehr süss.

Die Anhydrorthosulfaminbenzoësäure ist nicht das einzige Produkt der Oxydation des Orthotoluolsulfamids. Die klare Lösung, aus der die Anhydrosäure durch Salzsäure zuerst gefällt wurde, liefert beim Eindampfen ein sehr gut krystallisirtes Kaliumsalz. Dieses krystallisirt in prachtvollen, grossen, monoklinen Tafeln. Die Trennung des Salzes von der Anhydrosäure ist wegen des Unterschieds in der Löslichkeit der zwei Körper gar nicht schwierig. Dagegen muss man das zuerst erhaltene Salz wenigstens zwei oder dreimal umkrystalliren um es von Chlorkalium vollständig zu trennen. Die Untersuchung zeigte, dass das Kaliumsalz noch andere Eigenschaften besitzt, und dass es keinen Stickstoff enthält. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden
K	16.13 pCt.
S	13.75 - .

Die Zahlen zeigen, dass das Salz das saure Kalium
Orthosulfobenzoësäure ist. Dieses Salz verlangt 1
Kalium und 13.33 pCt. Schwefel. Dass es der Orthorei
hört, wurde bewiesen durch die glatte Umwandlung in Sa
durch Schmelzen mit Kalihydrat. Die Abwesenheit von Stick
die sauren Eigenschaften, die Resultate der Analyse und die Umwandlung in Salicylsäure erlauben gar keinen Zweifel über die Natur des Salzes. Das Salz ist aber ferner kein Nebenprodukt bei der Oxydation des Orthotoluolsulfamids. Aus 10 g des Amids wurden 5 g der Anhydrosäure und 4 g des sauren Kalisalzes erhalten. Da nun das Salz viel leichter löslich als die Anhydrosäure ist und desshalb nicht so vollständig aus seinen Lösungen gewonnen werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die zwei Produkte in Mengen, welche ihren Molekulargewichten proportional sind, entstehen, oder in anderen Worten, aus zwei Molekülen Orthotoluolsulfamid entsteht ein Molekül Orthosulfaminbenzoësäure und ein Molekül Orthosulfobenzoësäure. Beide Körper sind in dem Oxydationsgemisch als Kalisalze vorhanden. Bei Zusatz von Salzsäure fällt Anhydrosulfaminbenzoësäure aus, während das neutrale Kaliumsalz der Orthosulfobenzoësäure in das saure Kaliumsalz verwandelt wird. Man kann die besprochenen Umwandlungen durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I.}\quad 4\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\ SO_2NH_2\end{matrix}\right) + 15\,O + 6\,KOH$$

Orthotoluolsulfamid

$$= 2\left(C_6H_4\begin{matrix}COOK\\ SO_2NH_2\end{matrix}\right) + 2\left(C_6H_4\begin{matrix}COOK\\ SO_2OK\end{matrix}\right)$$

Orthotoluolsulfaminbenzoësaures Kalium — Orthosulfobenzoësaures Kalium

$$+ 2\,N + 11\,H_2O.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}COOK\\ SO_2NH_2\end{matrix} + C_6H_4\begin{matrix}COOK\\ SO_2OK\end{matrix} + 2\,HCl$$

Orthosulfaminbenzoësaures Kalium — Orthosulfobenzoësaures Kalium

$$= C_6H_4\begin{matrix}CO\\ SO_2NH\end{matrix}\!\!\rceil + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\ SO_2OK\end{matrix} + 2\,KCl + H_2O.$$

Anhydroorthosulfaminbenzoësäure — Saures orthosulfobenzoësaures Kalium

Die Bildung der Sulfobenzoësäure bei der Oxydation des Toluolsulfamids ist analog der Bildung von Sulfoisophtalsäure bei der Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure [1]). In beiden Fällen wird die Sulf-

[1]) Diese Berichte XI, 2087.

...gruppe in die Sulfogruppe verwandelt, während gleichzeitig ...ethylgruppe der ursprünglichen Verbindung in Carboxyl ver... wird.

...ie Orthosulfobenzoësäure lässt sich sehr leicht aus der Anhydrosulfaminsäure erhalten, indem man letztere mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 150° erhitzt. Es gelang nicht, die Sulfogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen und so die Benzoësäure zu erhalten. Ebensowenig konnten wir aus der Parasulfaminbenzoësäure Benzoësäure erhalten. Das Produkt war Parasulfobenzoësäure.

Orthosulfobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO_2NH_2 \end{cases}$, krystallisirt aus sehr concentrirten, wässerigen Lösungen in schönen, grossen, monoklinen Tafeln, welche dem sauren, orthosulfobenzoësauren Kalium ähnlich sehen. Die Säure ist nicht zerfliesslich. Sie schmilzt bei 240° unter Zersetzung.

Saures, orthosulfobenzoësaures Barium,

$$\left(C_6H_4\begin{cases} COOH \\ SO_2O \end{cases}\right)_2 Ba + 2\tfrac{1}{2}\, H_2O,$$

wurde aus dem leicht löslichen, neutralen Salz durch Zusatz von Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, die denen des entsprechenden Salzes der Parasulfobenzoësäure ähnlich sind, nur ist es viel leichter löslich in Wasser als das Parasalz. Die Analyse gab 23.66 pCt. Barium und 8.28 pCt. Wasser. Die Formel verlangt 23.46 pCt. Barium und 7.70 pCt. Wasser.

Das saure Kaliumsalz wurde aus der Säure dargestellt und zeigte sich in jeder Hinsicht mit dem schon besprochenen sauren Kaliumsalz identisch.

Die Orthosulfobenzoësäure lässt sich auf folgende Weise in Anhydroorthosulfaminbenzoësäure verwandeln. Das neutrale Kaliumsalz wird mit Phosphorsuperchlorid behandelt und so in ein Chlorid verwandelt. Wird letzteres mit Ammoniak behandelt, so geht es in einen sehr leicht löslichen Körper über, welcher wahrscheinlich das Ammoniumsalz der Orthosulfaminbenzoësäure ist, denn bei Zusatz von Salzsäure fällt Anhydrosulfaminbenzoësäure aus.

Schliesslich haben wir versucht, mittelst der Reaction mit ameisensaurem Natron die Orthosulfobenzoësäure in Phtalsäure überzuführen. Das einzige Produkt, welches erhalten wurde, war eine sehr leicht lösliche, krystallinische Substanz, die noch Schwefel enthielt. Diese wurde nicht weiter untersucht, da uns nur geringe Mengen zur Verfügung standen.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 27. Febr. 1879.

127. Alb. Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

V. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 14. März.)

Glycerinsaurer Kalk.

Es wurden 3 Versuche mit je 50 g glycerinsaurem Kalk gemacht.

1) Bei dem ersten Vorversuch wurden als Aussaat Kuhexcremente genommen.

Bei dem Hauptversuch fand sich in der Flüssigkeit ein länglicher Micrococcus; die Zellen desselben waren öfter rosenkranzförmig aneinander gereiht; die Rosenkranzketten boten bei etwas ungünstiger Beleuchtung das Aussehen von feinen, dünnen Stäbchen dar; ausserdem war ein runder Micrococcus vorhanden. Im Anfang der Gährung überwog die erstere Form, gegen Ende die letztere.

Gährungsprodukte. Eine Spur Alkohol, 24.5 g Kalksalz der flüchtigen Säure und eine Spur nichtflüchtiger, flüssiger Säure.

Die flüchtige Säure bestand aus Essigsäure und einer kleinen Menge (einige Decigramme) einer höheren Säure; letztere wurde aus den ersten Grammen Kalksalz abgeschieden, in das Barytsalz übergeführt und langsam auskrystallisiren gelassen; es wurden keine ausgebildeten Krystalle erhalten, sondern die undeutliche Form des buttersauren Baryts. Die höhere Säure bestand somit sehr wahrscheinlich aus Buttersäure. Das letzte Gramm Kalksalz enthielt eine kleine Menge Ameisensäure.

2) Nämliche Aussaat und bei dem Hauptversuch die nämlichen Spaltpilzformen.

Gährungsprodukte: 0.7 g Alkohol, siedend bei 78½—79½° C., also Aethylalkohol, 22.5 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 63.6 pCt. Ag; das letzte Gramm Kalksalz enthielt ein wenig Ameisensäure. Die flüchtige Säure besteht somit aus Essigsäure mit Spuren einer höheren Säure und von Ameisensäure.

Nichtflüchtige Säure: Spur einer flüssigen Säure.

3) Zu dem ersten Vorversuch wurde nichtgekochtes Heuwaschwasser genommen. Bei dem Hauptversuche fanden sich in der Flüssigkeit die nämlichen Spaltpilzformen wie bei den zwei vorhergehenden Versuchen. Vorherrschend war der längliche Micrococcus, in Rosenkranzform, schön entwickelt. Ausserdem fand sich selten eine Birnform, die durch Jod violett gefärbt wurde; diese Form war nur im Anfang vorhanden, später verschwand sie vollständig.

Gährungsprodukte: 1.3 g Alkohol vom Siedepunkt 78½—80½° C.,

Nichtflüchtige Säure: 0.11 g Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 182° C.; das sauer reagirende Ammoniaksalz gab mit Eisenchlorid die bekannte Reaction.

Die Bildung von Bernsteinsäure aus Glycerinsäure ist recht interessant und ist ein weiteres Beispiel der durch Spaltpilze bewirkten Synthesen.

Wenn die Gährung des glycerinsauren Kalkes nach der Gleichung

$$C_3H_6O_4 = C_2H_4O_2 + CO_2 + H_2,$$

verläuft so müssten aus 50 g glycerinsaurem Kalk 27.6 g essigsaurer Kalk erhalten werden [1]).

Erythrit.

Zu dem ersten Vorversuch wurde nichtgekochtes Heuwaschwasser genommen.

Die Vorversuche verliefen vortrefflich; der Hauptversuch wurde jedoch durch den Schwefelwasserstoffspaltpilz gestört und verlief unvollständig; nichtsdestoweniger ergab die Untersuchung der Gährungsprodukte ein bemerkenswerthes Resultat.

Bei dem Hauptversuch waren in der Flüssigkeit vorhanden: feine, dünne Stäbchen, grössere, runde bis elliptische Zellen, die vielleicht als ein Micrococcus anzusprechen sind, ferner in geringerer Menge ein kleiner, runder Micrococcus und die bei einer früheren Erythritgährung [2]) beobachtete Birnform; letztere fand sich nur im Anfang vor, später verschwand sie gänzlich.

Aus 30 g Erythrit wurden eine Spur Alkohol, 9.4 g Kalksalz der flüchtigen Säure und nur eine Spur Bernsteinsäure erhalten.

Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 56.7 pCt. Ag, das letzte 62.2 pCt. Ag; das letztere enthielt ein wenig Ameisensäure. Die flüchtige Säure besteht somit aus Buttersäure und Essigsäure nebst einer Spur Ameisensäure.

Bei einer früheren Erythritgährung war ausser flüchtiger Säure eine beträchtliche Menge Bernsteinsäure entstanden (aus 30 g Erythrit 13 g Kalksalz der flüchtigen Säure und 12.7 g Bernsteinsäure); bei dem jetzigen Versuch dagegen nur eine Spur. Es ergiebt sich hieraus als sehr wahrscheinlich, dass bei jenem früheren Versuch keine einheitliche Gährung vorlag, und dass es zwei Erythritgährungen giebt; bei der einen entsteht als Hauptprodukt Bernsteinsäure, bei der anderen flüchtige Säure.

Weinsaurer Kalk.

Zu dem ersten Vorversuch wurden Kuhexcremente als Aussaat genommen.

[1]) Vergl. Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physiol. Chemie II, 10.

[2]) Diese Berichte XI, 1891.

scheinlich herrührend von einem anderen Gährversuch, unter den Händen gehabt zu haben, denn sie erwähnen ein Barytsalz in gut ausgebildeten Krystallen [1]).

Nicklès will die Butteressigsäure synthetisch in folgender Weise erhalten haben [2]). Giesst man die Lösung eines Gemenges von buttersaurem und essigsaurem Natron (gleiche Moleküle) nach und nach in verdünnte Schwefelsäure, so ist die abgeschiedene Säure Butteressigsäure; ihr Barytsalz soll in der Form des propionsauren Baryts krystallisiren.

Zur Prüfung dieser Angaben stellte ich folgende Versuche an. Ich liess buttersauren Baryt [3]) und essigsauren Baryt getrennt durch langsames Verdunstenlassen krystallisiren, um ihre Formen kennen zu lernen; ersterer scheidet sich in undeutlich ausgebildeten Gestalten aus, letzterer in nadelförmigen Krystallen mit gut ausgebildeten Flächen. Ich liess ferner ein Gemenge von buttersaurem und essigsaurem Baryt (gleiche Moleküle) auskrystallisiren; es wurden nur undeutlich krystallisirte Formen erhalten; anscheinend schied sich zuerst buttersaurer Baryt aus und zuletzt essigsaurer Baryt, letzterer schlecht ausgebildet wegen der Anwesenheit von buttersaurem Baryt. Der Versuch wurde dreimal gemacht, stets mit demselben Resultat. Niemals wurde die schöne Krystallform des propionsauren Baryts oder des Doppelsalzes von propionsaurem und essigsaurem Baryt erhalten [4]).

Es wurde ferner eine gesättigte Lösung von buttersaurem und essigsaurem Natron (gleiche Moleküle) in Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, nach und nach eingegossen, die abgeschiedene Säure abgehoben, in das Barytsalz übergeführt und krystallisiren gelassen. Das Resultat war genau dasselbe wie bei den obigen 3 Versuchen.

Wenn Nicklès wirklich Krystalle von der Form des propionsauren Baryts erhielt, so ist anzunehmen, dass in der Buttersäure, die er zu dem Versuch verwandte, von vornherein Propionsäure enthalten war.

Ich habe ferner die durch Eingiessen des Gemenges der Natronsalze in Schwefelsäure abgeschiedene Säure der fractionirten Destillation unterworfen. Sie zerfiel sofort in Buttersäure und Essigsäure. Nicht einmal bei der ersten Destillation zeigte sich ein constanter Siedepunkt um 140° herum. Der Quecksilberfaden stieg gleichmässig zwischen 135 und 145°. Nach öfter wiederholter Destillation wurden

[1]) Ann. Chem. 94, 330.

[2]) Jahresbericht 1858, 294.

[3]) Die zu diesen Versuchen verwandte Buttersäure siedete bei 162—164°.

[4]) Vgl. über letztere zwei Formen die Mittheilungen von Zepharovich, P. Friedländer und mir in P. Groth's Zeitschrift für Krystallographie III, 210—214.

von den anfangs abgewogenen 22 g Buttersäure vom Siedepunkt 162—164° wiedererhalten 15.6 g vom Siedepunkt 157—164°; der fehlende kleine Rest war zum kleinsten Theile in den minimalen Fractionen von 121—157°, zum grössten Theile in der Natriumbisulfatlösung geblieben.

Resumé: Die sogenannte Butteressigsäure existirt nicht.

Propionsäuregährung des milchsauren Kalkes[1]).

Ich berichte nur über die Gährungsprodukte; die Untersuchung über den gährungserregenden Spaltpilz ist noch nicht abgeschlossen.

Gährungsprodukte aus 50 g milchsaurem Kalk. Eine Spur Alkohol, 20.3 g Kalksalz der flüchtigen Säure.

Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 59.6 pCt. Ag (propionsaures Silber verlangt 59.7); das letzte Gramm enthielt keine Ameisensäure und gab ein Silbersalz mit 63.7 pCt. Ag. Alles übrige Kalksalz wurde in das Natronsalz übergeführt und mit Schwefelsäure die Säure abgeschieden; aus der Natriumbisulfatlösung wurde durch Versetzen mit Wasser, Destilliren u. s. w. noch eine ziemliche Menge Säure gewonnen. Nach öfter wiederholter, fractionirter Destillation siedete die Hauptmenge bei 135—141°; die letzten paar Tropfen gingen bei 141—143½° über. Das daraus bereitete Barytsalz krystallisirte in grossen, schön ausgebildeten Krystallen von der Form des Doppelsalzes von propionsaurem und essigsaurem Baryt.

Nichtflüchtige Säure. Eine kleine Menge flüssiger Säure, wahrscheinlich unzersetzt gebliebene Milchsäure.

Diese Gährung ist eine ganz einheitliche Propionsäuregährung; es wurde keine Buttersäure dabei gebildet.

Bis vor Kurzem war es bekanntlich herrschende Ansicht, dass bei der Gährung des milchsauren Kalkes (und bei der Gährung überhaupt) niemals Propionsäure auftrete.

Diese Ansicht ist jetzt dahin zu modificiren, dass nur bei der reinen Buttersäuregährung keine Propionsäure gebildet wird.

Die in Vergessenheit gerathene, von Vielen wohl auch bezweifelte Propionsäuregährung Strecker's[2]) gewinnt jetzt erneutes Interesse. Er hat zwar den Siedepunkt seiner Säure nicht bestimmt, doch ist nach seinen Angaben nicht zu bezweifeln, dass er wirklich Propionsäure unter den Händen hatte. Er zerlegte die Rohsäure durch wiederholtes fractionirtes Sättigen mit Potasche und Destillation, und fand, dass sie aus Propionsäure und Essigsäure nebst einer Spur einer höheren Säure bestand. Von propionsaurem Salz stellte er unter

[1]) Vgl. meinen ersten Versuch (diese Berichte XI, 1898), bei welchem die Propionsäuregährung nicht ganz einheitlich verlief.

[2]) Ann. Chem. 1854, 92, 80.

Anderem das Barytsalz dar, das er in schön ausgebildeten Krystallen erhielt.

Gelatin und Eiweiss.

Bei Spaltpilzgährungen ist Alkohol ein sehr häufiges Gährungsprodukt. Um zu sehen, ob auch bei der Fäulniss von Gelatin und Eiweiss, die ja durch Spaltpilze verursacht wird, Alkohol auftrete, stellte ich zwei Versuche mit je 100 g Gelatin und Eiweiss an.

Bei der Gelatinfäulniss hatte sich kein Alkohol gebildet, bei der Eiweissfäulniss zweifelhafte Spuren. Doch verdiente bei Fäulnissversuchen mit grösseren Mengen Eiweiss das Suchen nach Alkohol Berücksichtigung.

Gährungswasserstoff.

Von einigen Autoren werden dem Gährungswasserstoff weitgehende Reductionswirkungen zugeschrieben. Er soll Sulfate reduciren, Milchsäure in Propionsäure, Aepfelsäure in Bernsteinsäure überführen, ja er soll sogar flüchtige Fettsäuren zu den entsprechenden Alkoholen reduciren.

Nach dem was bis jetzt sicher über den Gährungswasserstoff constatirt ist, sind seine Reductionswirkungen etwa denen des Natriumamalgamwasserstoffs an die Seite zu stellen.

Gährungswasserstoff führt Invertzucker in Mannit über, er reducirt Nitrate, er führt Indigblau in Indigweiss über. Er lässt dagegen Sulfate unberührt. Ich habe Dutzende von Spaltpilzgährungen, bei denen Wasserstoff frei wird, durchgeführt, ohne dass von dem zugesetzten Sulfat eine Spur reducirt worden wäre. Andererseits habe ich intensive Sulfatreduction beobachtet in Fällen, wo gleichzeitig keine Spur Gährung stattfand. Ich halte die Sulfatreduction für verursacht durch einen Spaltpilz (wahrscheinlich einen Micrococcus[1]); mit dem Gährungswasserstoff hat die Sulfatreduction nichts zu thun.

Die Sulfatreduction durch Spaltpilze verdiente eine genauere Untersuchung. Ein interessanter Punkt dabei ist, dass zur Sulfatreduction Energie verbraucht wird; es muss also gleichzeitig noch ein anderer Vorgang stattfinden, bei welchem Energie frei wird.

Was die angebliche Reduction von Milchsäure zu Propionsäure durch Gährungswasserstoff anbelangt, so genügt zur Widerlegung die Anführung der Thatsache, dass bei der reinen Buttersäuregährung des milchsauren Kalkes keine Spur Propionsäure gebildet wird.

---

[1]) Beggiatoen, die bekanntlich in Mineralquellen Sulfate reduciren, traten bei meinen Versuchen niemals auf.

Aepfelsaurer Kalk und Glycerin.

Aus einer Anzahl kleinerer und zwei grösserer Versuche ergab sich als Resultat, dass derjenige Spaltpilz, der äpfelsauren Kalk in bernsteinsauren, essigsauren und kohlensauren Kalk verwandelt, auch Glycerin in Gährung versetzt. Die Form des Spaltpilzes ändert sich beim Aussäen von der einen in die andere Gährflüssigkeit und umgekehrt nicht.

Diese Versuche sind weniger von chemischem als von botanisch-morphologischem Interesse in Bezug auf die offene Fundamentalfrage der Constanz oder Variabilität der Spaltpilzformen; ich werde hierauf in Verbindung mit anderen Thatsachen später zurückkommen.

1) Aepfelsaurer Kalk. 1 Tag nach der Aussaat war die Flüssigkeit in stürmischer Gährung; 5 Tage nach der Aussaat war die Gährung völlig beendigt. Die Gährung war eine glatte, durchaus einheitliche. Während des ganzen Verlaufs derselben war nur ein und dieselbe Spaltpilzform vorhanden. Es sind kleine, dünne Stäbchen, die Zellen oft paarweise zusammen.

Gährungsprodukte aus 53.6 g Aepfelsäure: 0.5 g Alkohol vom Siedepunkt 78—79°, also Aethylalkohol. 10.8 g Kalksalz der flüchtigen Säure. Das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 64.4 pCt. Ag, das letzte enthielt keine Ameisensäure. Die flüchtige Säure besteht somit aus reiner Essigsäure.

Nichtflüchtige Säure: 30.8 g Bernsteinsäure. Die Hauptmenge krystallisirte aus der concentrirten Chlorcalciumlösung beim Erkalten in farblosen Krystallen aus, der Rest wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Die Mengen von Essigsäure und Bernsteinsäure stimmen wieder genau auf die in der Mittheilung IV als wahrscheinlich angenommene Gleichung:

$$3C_4H_6O_5 = 2C_4H_6O_4 + C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2O.$$

Hiernach müssten aus 53.6 g Aepfelsäure 10.5 g essigsaurer Kalk und 31.4 g Bernsteinsäure erhalten werden.

Die Gleichung kann demnach als erwiesen angenommen werden.

2) Glycerin. Spaltpilz der nämliche wie oben. Produkte aus 50 g Glycerin: 10.6 g Alkohol vom Siedepunkt $78\frac{1}{2}-80°$. 3.6 g Kalksalz der flüchtigen Säure; das erste Gramm Kalksalz gab ein Silbersalz mit 62.9 pCt. Ag; die zwei letzten Gramm bestanden wesentlich aus ameisensaurem Kalk. Nichtflüchtige Säure: 0.03 g Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 181°.

128. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen.

(Eingegangen am 14. März.)

Bekanntlich war es Zinin [1]), welcher im Jahre 1845 durch Reduction des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Behandeln mit Schwefelsäure eine sehr charakteristische Base erhielt, die von ihm als Benzidin bezeichnet und sehr genau untersucht wurde. Zinin hielt den neuen Körper für ein directes Reductionsprodukt des Azobenzols, später (1863) jedoch wies A. W. Hofmann [2]) nach, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Azobenzol zunächst Hydrazobenzol gebildet wird, welches letztere unter dem Einflusse der Schwefelsäure in die oben erwähnte Base übergeht. Diese Reaction erhielt nun eine grössere Bedeutung, als Fittig [3]) gelegentlich seiner Arbeiten über das Diphenyl die interessante Entdeckung machte, dass bei der Reduction des bei 233° schmelzenden Dinitrodiphenyls ein Diamidodiphenyl entsteht, welches in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Benzidin übereinstimmt. Einige Zeit darauf konnte dann auch P. Griess [4]) auf dem entgegengesetzten Wege den Zusammenhang zwischen Benzidin und Diphenyl darthun, indem es ihm gelang, den genannten Kohlenwasserstoff durch Kochen des schwefelsauren Tetrazodiphenyls mit Alkohol neben Aldehyd und Stickstoff zu erhalten.

Die Bildung eines Diamidodiphenyls,

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4NH_2 \end{array},$$

aus Hydrazobenzol,

$$C_6H_5\underset{H}{N}--\underset{H}{N}---C_6H_5,$$

ist nun eine jener merkwürdigen molekularen Umlagerungen, welche die Hydrazoverbindungen überhaupt unter dem Einflusse von Salzsäure (oder Schwefelsäure) zu zeigen scheinen. So liefert das Oxyhydrazobenzol ein Oxydiamidodiphenyl, die Hydrazobenzolsulfosäure [5]) eine Benzidinsulfosäure, das Hydrazophenetol (Ortho) wird nach Schmitt und Möhlau in Diorthoamidodiphenetol verwandelt. Aus Dimetabromhydrazobenzol entsteht nach der Untersuchung von Gabriel ein Dimetabromdiamidodiphenyl, das isomer mit dem von Fittig aus Dinitrodiparabromdiphenyl erhaltenen ist. Laubenheimer führte

[1]) Journ. f. pract. Chem. 36, 93.

[2]) J. B. E. 1863, 424.

[3]) Ann. Chem. 124. 277.

[4]) Journ. f. pract. Chem. 101, 91.

[5]) Ann. 137, 85 und 154, 211. Vgl. auch H. Limpricht, diese Berichte XI, 1048.

das Dimetachlorhydrazobenzol in Dimetachlordiamidodiphenyl über. P. Griess stellte aus Dimetahydrazobenzoësäure Dimetaamidodiphensäure dar. Endlich sind 3 Tolidine (Dimethyldiamidodiphenyle) bekannt, welche aus den verschiedenen Hydrazotoluolen gewonnen sind. (Jawovsky, Melms, Petrieff, Barsylowsky, A. Goldschmidt).

Da wir nun zu unseren Untersuchungen grössere Mengen von Benzidin und δ-Diamidodiphenyl aus Hydrazobenzol resp. Azo- und Azoxybenzol dargestellt haben, so hatten wir Gelegenheit, über diese letzteren Körper einige Erfahrungen zu sammeln, von denen wir in Folgendem die hauptsächlichsten kurz mittheilen wollen. Um Benzidin und sein Isomeres in hinreichender Menge zu erhalten, ist es nun durchaus erforderlich, von dem Azobenzol auszugehen, dieses durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak in Hydrazobenzol überzuführen und letzteres durch Salzsäure zu zersetzen (Zinin, Städeler). Obwohl diese Methode schon eine sehr gute Ausbeute liefert, so haben wir es doch zuletzt vorgezogen, das Azobenzol direct in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Gemenge der Chlorüre der beiden Basen[1]) überzuführen, da wir fanden, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Azobenzol stets kleine Mengen des letzteren unangegriffen bleiben, resp. sich durch Oxydation des schon entstandenen Hydrazobenzols an der Luft regeneriren. Es ist nicht nöthig, hervorzuheben, dass durch den Einfluss des Zinnchlorürs sich zunächst Hydrazobenzol bildet, welches dann sogleich durch die freie Salzsäure die erwähnte Umlagerung erfährt.

Das Azoxybenzol liefert hingegen mit Schwefelwasserstoff nur Spuren von Hydrazobenzol, durch Zinnchlorür wird es aber fast vollständig in Anilin übergeführt, während nur kleine Mengen von Benzidin auftreten.

Was nun die Darstellung des Azobenzols anbetrifft, so giebt die Behandlung von Nitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (Werigo) unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln zwar eine gute Ausbeute an reinem Azobenzol, zur Bereitung grösserer Mengen haben wir jedoch, wie Rasenack[2]) es vorgezogen, aus Nitrobenzol, alkokoholischem Kali und Alkohol zuerst Azoxybenzol darzustellen und dieses in Azobenzol zu verwandeln. Die bei der Entstehung des Azoxybenzols schon von Mitscherlich, Zinin, Laurent und Gerhardt, Hofmann und Muspratt, Rasenack, Merz und Coray u. A. erhaltenen Nebenprodukte Anilin, Oxalsäure, schwarze, harzige Substanzen u. s. w. haben wir ebenfalls in reichlicher Menge isoliren können, und wollen wir auf dieselben an anderem Orte noch zurück-

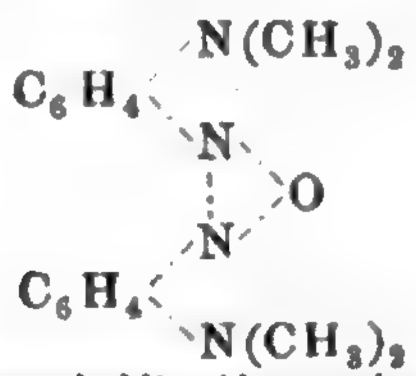
[1]) Daneben entsteht auch etwas Anilinchlorhydrat.
[2]) Diese Berichte V, 364.

kommen. Das Auftreten der schwarzen, harzigen Substanzen, welche wohl den von W. Michler [1]) untersuchten Körpern analog sind, kann durch Zusatz von Zinkstaub oder granulirtem Zink (Alexyeff) vermindert werden. Zur Reinigung des Azoxybenzols haben wir meistens nach Beendigung der Reaction den Alkohol und mit ihm noch Anilin und unverändertes Nitrobenzol abdestillirt und den Rückstand in Wasser gegossen. Der nach einiger Zeit aus der dunkelen Lösung sich abscheidende Krystallbrei wurde gesammelt, ausgewaschen, mit Säure von den letzten Antheilen von Anilin befreit und endlich in alkoholischer Lösung mit wenig rauchender Salpetersäure erwärmt. Hierdurch konnte mit Leichtigkeit reines Azoxybenzol in hinreichender Menge erhalten werden.

Um es in Azobenzol überzuführen, fanden wir es am geeignetsten, es mit Eisenfeile zu mengen und der Destillation zu unterwerfen. Es erfährt hierdurch eine vollkommene Umwandlung, während bei dem von Rasenack [2]) vorgeschlagenen Verfahren (Destillation mit Kochsalz) noch grössere Mengen von Azoxybenzol unzersetzt mit dem Azobenzol und Anilin übergehen.

Es ist oben erwähnt worden, dass das Azoxybenzol in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür der Hauptsache nach in Anilin verwandelt wird, während das Azobenzol neben wenig Anilin Hydrazobenzol und aus diesem α- und δ-Diamidodiphenyl liefert.

Dieses verschiedene Verhalten scheint nun für die Azoxy- und Azoverbindungen ein allgemein gültiges zu sein. Unter Anderem soll hier nur hervorgehoben werden, dass C. Schraube [3]) bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf

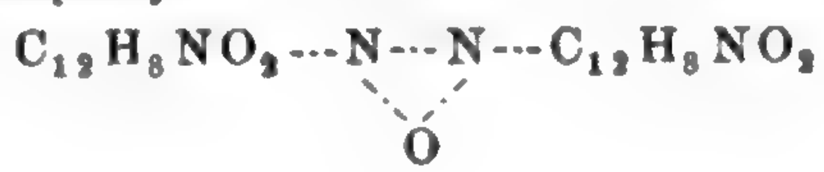


Tetramethyldiamidoazoxybenzol

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$,

Phenylendimethyldiamin
(Amidodimethylanilin)

und dass H. Wald [4]) unter denselben Bedingungen Benzidin aus Paradinitroazoxydiphenyl



,

erhielt.

---

[1]) Diese Berichte VII, 420.

[2]) A. a. O.

[3]) Diese Berichte VIII, 619.

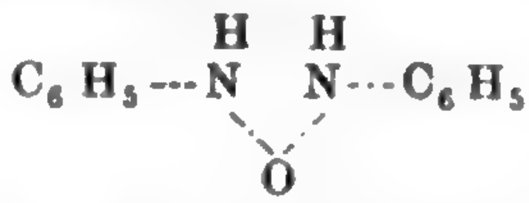
[4]) Diese Berichte X, 137.

Um sich nun eine Vorstellung über den Verlauf dieser Reaction zu bilden, scheint uns die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Azoxybenzol,



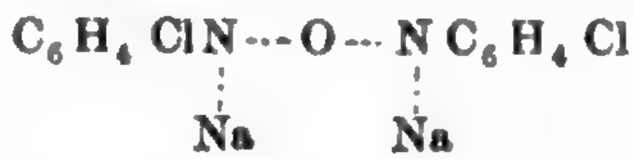
,

nur ein kleiner Theil des letzteren unter Abspaltung von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff in das Hydrazobenzol übergeführt wird, während der Hauptsache nach ein Zwischenprodukt (Hydrazoxybenzol) von der Constitution

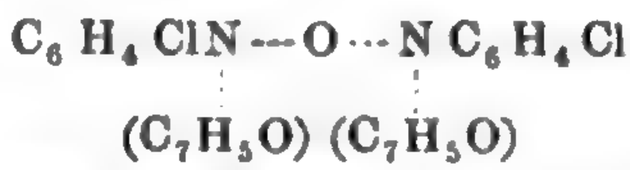


entsteht, das aber sogleich einen Zerfall in zwei Moleküle Anilin erleidet.

Für diese Anschauung finden wir eine Stütze in der Existenz einiger Verbindungen, welche von A. W. Hofmann und A. Geyger[1]) aus Chlornitrobenzol und Natrium und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die so entstandene Natriumverbindung erhalten sind. Diese Substanzen



und



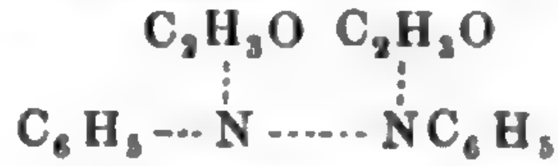
wären als Abkömmlinge des vielleicht nicht einmal existenzfähigen Hydrazoxybenzols zu betrachten und wurden auch von ihren Entdeckern als solche angesehen. Wir haben nun gleichsam zur Bestätigung dieser Ansicht Versuche darüber angestellt, ob die beiden Wasserstoffatome in dem Hydrazobenzol in der That durch Radicale vertretbar sind und zu diesem Zweck die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazobenzol studirt. Wie vorauszusehen war, gelang es uns, ein Diacetylhydrazobenzol darzustellen.

Diese Verbindung scheidet sich beim Behandeln des Reactionsproduktes mit Wasser anfangs als ein gelbes, bald spröde werdendes Harz ab und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden. Sie bildet in reinem Zustande grosse, durchsichtige, etwas gelblich gefärbte Krystalle, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen und bei 103° schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte V, 917.

Durch eine Analyse derselben wurde die angenommene Formel



bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.38
H	5.97	6.08.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure wurde der neue Körper nicht verändert, concentrirte Säure hingegen führte ihn bei längerem Kochen in Benzidin über.

Zum Schluss sei es noch gestattet, auf einige Schmelzpunktregelmässigkeiten aufmerksam zu machen, welche sich bei den Nitroderivaten und den daraus dargestellten Azo-, Azoxy-, Hydrazo- und Amidoverbindungen, sowie den entsprechenden Diphenylbasen zeigen.

Mit der Sauerstoffentziehung aus den Nitrokörpern steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen, die Hydrazoverbindungen schmelzen jedoch wieder niedriger als die Azo- und selbst als die Azoxyverbindungen (ausgenommen Hydrazobenzol) und die Amidoderivate selbst niedriger als die entsprechenden Nitrokörper. Einen höheren Schmelzpunkt jedoch hat wieder die Diphenylbase der Reihe.

In der folgenden kleinen Tabelle sind einige gut untersuchte Repräsentanten dieser Verbindungen zusammengestellt.

	Nitrokörper	Azoxykörper	Azokörper	Hydrazokörper	Amidokörper	Diphenylbase
Benzol	3°	37°	68°	131°	8°	122°
Brombenzol meta	56	111.5	125.5	107—109	18—18.5	152
Brombenzol para	127	175	205	130	64	?
Chlorbenzol meta	45	97	101	94	flüssig	163
Chlorbenzol para	83	155—156	183	122	70—71	?

129. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenylbasen.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 14. März.)

In einer früheren Mittheilung [1]) haben wir einer neuen Base Erwähnung gethan, welche sich neben Benzidin bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazobenzol bildet und dieselbe als δ-Diamidodiphenyl bezeichnet. Diese Bezeichnung möchten wir nun auch in der Folge beibehalten, obwohl sich nach den Untersuchungen des Einen [2]) von uns ergeben hat, dass die aus Diamidodiphensäure er-

[1]) Diese Berichte X, 1754. [2]) Ebendaselbst XII, 285.

haltene und als γ-Diamidodiphenyl aufgeführte Base diesen Namen nicht verdient, sondern Diamidofluoren ist. Wir hoffen, dass bald auf eine oder die andere Art ein neues Isomeres des Benzidins dargestellt werden wird, das dann an Stelle des ausgeschiedenen Diamidofluorens treten könnte.

Was nun die Darstellung des Benzidins und des δ-Diamidodiphenyls und die Trennung dieser beiden Isomeren anbetrifft, so sind wir nach mehreren Vorversuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Azobenzol wird in alkoholischer Lösung mit aus einer abgewogenen Menge Zinn hergestellten, salzsäurehaltigen Lösung von Zinnchlorür versetzt und längere Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Unter meist heftiger Reaction wird hierbei die Umwandlung schnell und vollständig bewirkt. Nach beendigter Einwirkung wird aus der grün gewordenen und öfters schon mit Krystallen angefüllten Lösung der Alkohol möglichst abdestillirt und der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt. Der Rückstand enthält fast die ganze Menge des Benzidins als schwefelsaures Salz und wird nach gutem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser von Zinn möglichst befreit, mit Ammoniak in die freie Base übergeführt. Aus dem Filtrate werden durch Abdampfen und Filtriren die letzten Antheile von Alkohol und schwefelsaurem Benzidin entfernt, dann wird überschüssige Natronlauge zugesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers kann der Rückstand leicht durch einmaliges Fractioniren in Anilin und das bei 363° siedende δ-Diamidodiphenyl gespalten werden.

Die Menge des δ-Diamidodiphenyls beträgt etwa 30 pCt. von der des Benzidins und annähernd so viel, wie die des hierbei auftretenden Anilins, so dass es wohl als kein zufälliger Begleiter anzusehen ist. Obwohl es nach seinen Eigenschaften als eine wohl charakterisirte Base angesehn werden muss, die sich vollständig vom Benzidin unterscheidet, so haben wir es doch noch für nöthig gehalten festzustellen, dass es kein Zwischenprodukt zwischen Hydrazobenzol und Benzidin ist. Wir haben daher die neue Base einen Tag lang mit mässig concentrirter Salzsäure unter Rückflusskühlung gekocht und nach beendigter Einwirkung auf Benzidin geprüft. Wie zu erwarten war, hatte sich keine Spur der letzteren Base gebildet. Die Ausbeute an Benzidin lässt nichts zu wünschen übrig, es war meistens an Sulfat so viel erhalten, als die in Arbeit genommene Gewichtsmenge Azobenzol beträgt. Die beiden Isomeren unterscheiden sich nun sehr wesentlich von einander.

Das Benzidin ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grossen, glänzenden, bei 122° schmelzenden Blättchen, die an der Luft ziemlich beständig und weit über 360° unter theilweiser Zersetzung flüchtig sind, das Isomere wird von

Wasser kaum gelöst und krystallisirt in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln, die an der Luft und im Sonnenlichte leicht unter Bildung eines rothen Farbstoffes verharzen und sehr schwer ganz rein zu erhalten sind. Sein Siedepunkt wurde schon früher zu 363° angegeben.

Umgekehrt wie die freien Basen verhalten sich deren Sulfate in ihren Lösungsvermögen gegen Wasser, das schwefelsaure Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2 . H_2SO_4$, ist in Wasser fast vollständig unlöslich; die entsprechende Verbindung der isomeren Base ist überaus leicht löslich in Wasser, wird sie vorsichtig mit Alkali versetzt, so fällt ein in Wasser ziemlich, in Säuren sehr leicht löslicher Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung $2(C_{12}H_{12}N_2) + H_2SO_4$ hat.

	Berechnet	Gefunden
SO_3	17.16	17.26.

Durch einen Ueberschuss von Alkali wird natürlich die Base in Freiheit gesetzt.

Bemerkenswerth ist auch das verschiedene Verhalten der Chloride der beiden Basen. Zinin erhielt ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Benzidinchlorid, dem die Formel $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl$ zukommt, und das mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag eines Platindoppelsalzes lieferte, der beim Kochen leicht zersetzt wurde. Wir können diese Angaben vollständig bestätigen. Wird jedoch das Chlorid $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$ mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt, so erfährt es unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure Zersetzung, und es entsteht nun ein aus Wasser in langen Nadeln krystallisirendes Salz, $C_{12}H_{12}N_2 . HCl$, das schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löslich ist.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.09	15.89.

Im Gegensatz dazu ist das salzsaure δ-Diamidodiphenyl überaus leicht löslich in Wasser und kann nur und erst auch bei mehrwöchentlichem Stehen der wässerigen Lösung mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure krystallisirt erhalten werden. In diesem Zustande bildet es mehrere Centimeter lange, vollständig farblose Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen, mit Platinchlorid jedoch auch selbst bei Zusatz von Alkohol und Aether keinen Niederschlag erzeugen. Wird jedoch die mit Platinchlorid versetzte Lösung zum Kochen erhitzt, so tritt unter Abscheidung brauner Produkte Zersetzung ein.

Die Einwirkung von Eisessig auf Benzidin hat schon vor längerer Zeit J. Strakosch [1]) studirt und dabei ein über 300° schmel-

---

[1]) Diese Berichte V, 286.

zendes Diacetylbenzidin erhalten. Bei der Wiederholung dieses Versuchs erhielten wir ebenfalls mit Leichtigkeit diese Verbindung, deren Reindarstellung keine Schwierigkeit darbietet, weil sie in allen Lösungsmitteln sehr schwer oder nahezu unlöslich ist. Ihren Schmelzpunkt haben wir bei 317° gefunden. Bei zwei Versuchen wurden aus je 50 g Benzidin und ½ Liter Eisessig 52 g der Acetylverbindung erhalten. Die Mutterlaugen davon enthalten jedoch noch eine zweite Acetylverbindung, welche noch basische Eigenschaften besitzt, und welche mit Säuren sehr schwer lösliche, amorphe oder gelatinöse Niederschläge liefert; dieser Körper, der schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und aus verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten, bei 199° schmelzenden Nadeln anschiesst, besitzt die Zusammensetzung eines Monacetylbenzidins,

$$\begin{matrix} C_6H_4N\left\langle\begin{matrix}H\\ C_2H_3O.\end{matrix}\right. \\ \vdots \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$$

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.19
H	6.19	6.66.

Die mit Essigsäureanhydrid aus δ-Diamidodiphenyl erhaltene, bei 202° schmelzende Diacetylverbindung, welche aus verdünntem Alkohol in compacten Krystallen anschiesst, wurde schon in der vorigen Mittheilung erwähnt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.58
H	5.97	6.08.

Auch das Verhalten der beiden Basen gegen salpetrige Säure und die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte zeigen aufs Neue ihre Verschiedenheit. Zunächst muss jedoch noch erwähnt werden, dass beide mit Leichtigkeit durch Salpetrigsäureäther in Diphenyl übergeführt werden.

Wird salpetersaures Benzidin mit salpetriger Säure gesättigt und die Lösung mit Alkohol und Aether versetzt, so kann die schon von Griess[1]) erhaltene, salpetersaure Verbindung des Tetrazodiphenyls in langen, gelblich weissen Nadeln erhalten werden. Mit der wässerigen Lösung dieser Krystalle haben wir nun folgende Reactionen ausgeführt.

Wird dieselbe mit Jodwasserstoffsäure versetzt, so entsteht schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen ein in gelben, bei 202° schmelzenden Blättchen krystallisirendes Dijoddiphenyl, das bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure unter Freiwerden von Jod Parajodbenzoësäure liefert. Beim Versetzen mit einer alkoholischen Lösung

---

[1]) J. pr. Chem. 101, 91.

von Benzidin fällt ein brauner, beim Anzünden verpuffender Niederschlag, der auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzidin entsteht und eine dem Diazoamidobenzol analoge Verbindung der Diphenylreihe ist. Eine alkalische Lösung von Phenol erzeugt einen auf Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken ausfallenden Farbstoff, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Alkalien ist und Seide schön ächt gelb färbt.

Wird aus dem Nitrat des Tetrazodiphenyls aus Benzidin das Sulfat dargestellt und die Lösung des letzteren mit Wasser gekocht, so entsteht das von Griess auf dieselbe Weise, und von Engelhardt und Latschinoff und später von O. Döbner aus Diphenyldisulfosäure erhaltene Diphenol (Schmelzpunkt 272°), hingegen liefert das δ-Diamidodiphenylsulfat beim Behandeln mit salpetriger Säure und Versetzen mit Alkohol und Aether ein braunes Oel (die wässerige Lösung der Tetrazoverbindung), welches beim Kochen mit Wasser in das von E. Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene Diphenol (Schmelzpunkt 161°) verwandelt wird.

Die von uns angestellten Untersuchungen über diese aus den beiden Basen erhaltenen Dioxydiphenyle sind in der hierauf folgenden Mittheilung (über Diphenole) niedergelegt; die vorliegende Mittheilung sollte nur von Neuem den Beweis liefern, dass bei der Behandlung von Hydrazobenzol mit Salzsäure neben dem Benzidin und Anilin noch eine andere, isomere Base gebildet wird.

Strassburg i./E., den 12. März 1879.

---

130. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenole.

(Eingegangen am 14. März.)

P. Griess [1]) erhielt beim Kochen von Tetrazodiphenylnitrat aus Benzidin neben einer braunen, in Alkohol unlöslichen Substanz einen in weissen Nädelchen oder Schuppen krystallisirenden Körper, der in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Phenol hatte, und den er als Diphenylalkohol $C_{12}H_8(OH)_2$ bezeichnete. Er gab von ihm an, dass er wenig in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol löslich, schmelzbar und unzersetzt zu verflüchtigen sei.

Einen Körper von der gleichen Zusammensetzung stellten einige Zeit darauf (1871) Engelhardt und Latschinoff [2]) durch Schmelzen der Diphenyldisulfosäure mit Aetzkali dar, unterliessen es jedoch die Eigenschaften des von ihnen erhaltenen Produktes näher anzugeben. Einige Jahre später (1873) wurde von E. Lincke [3]) durch Schmelzen

[1]) J. pr. Chem. 101, 92.
[2]) Diese Berichte VI. 194.
[3]) J. pr. Chem. N. F. 48.

von phenolparasulfosaurem Kalium mit Aetzkali oder besser Aetznatron eine Substanz von der Zusammensetzung eines Dioxydiphenyls gewonnen, die den Schmelzpunkt 156—158° zeigt, und die der Entdecker identisch mit der von Griess erhaltenen ansah.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Diphenyl sprach nun der eine von uns[1]) (1874) die Vermuthung aus, dass das von Engelhardt und Latschinoff dargestellte Diphenol identisch sein müsse mit dem Diparaoxydiphenyl aus Benzidin, weil die Diphenyldisulfosäure nach O. Döbner[2]) eine Diphenyldicarbonsäure lieferte, welche ein der Terephtalsäure analoges Verhalten zeigte. In der That gelang es auch O. Döbner[3]) einige Zeit darauf (1876) nachzuweisen, dass die aus Diphenyldisulfosäure erhaltene Dicarbonsäure eine Diparadiphenylcarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . COOH \ (p) \\ \vdots \\ C_6H_4 . COOH \ (p) \end{array},$$

ist, da sie durch Oxydation des Diparaditolyls,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_3 \ (p) \\ \vdots \\ C_6H_5 . CH_3 \ (p) \end{array},$$

entsteht. In einer früheren Mittheilung[4]) hatte er aber bezüglich des aus derselben Diphenyldisulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhaltenen Diphenols Resultate veröffentlicht, nach welchen dasselbe als vollständig verschieden von dem aus Benzidin angesehen werden müsste. Er fand den Schmelzpunkt seines Diphenols bei 269—270°, während Lincke, das Diphenol aus Phenolparasulfosäure mit dem aus Benzidin identificirend, für das letztere den Schmelzpunkt 156—158° annahm. Ferner beobachtete er, dass sein Diphenol durch Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt würde, während Lincke kein Diphenyl gewann. Endlich erhielt Döbner bei der Destillation seines Dioxydiphenyls mit Fünffachchlorphosphor ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, während das Diparaoxydiphenyl,

$$\begin{array}{l} C_6H_4OH \ (p) \\ \vdots \\ C_6H_4OH \ (p) \end{array},$$

das bei 148° schmelzende Diparachlordiphenyl,

$$\begin{array}{l} C_6H_4Cl \ (p) \\ \vdots \\ C_6H_4Cl \ (p) \end{array},$$

hätte ergeben müssen. Da nun durch Oxydation dieses vermeintlichen Dichlordiphenyls vom Schmp. 179° die bei 201° schmelzende Dichlor-

---

1) Ann. Chem. 174, 228. Anm.
2) Ibidem 172, 112.
3) Diese Berichte IX, 271.
4) Ebendaselbst IX, 129.

benzoësäure entstand, so kam er zu dem Schluss, dass diesem Körper die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

und demnach dem aus Diphenyldisulfosäure entstehenden Diphenol die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

zukommen müsse.

Im Laufe des vorigen Jahres wurden nun von L. Barth und J. Schreder[1]) zwei neue Diphenole (α und β) durch Schmelzen von Phenol mit Kali dargestellt und näher untersucht.

Endlich erhielten wir[2]) in demselben Jahre beim Behandeln des δ-Diamidodiphenyls mit salpetriger Säure noch eine dritte, bei 156 bis 158° schmelzende, isomere Verbindung.

Um in diese Verhältnisse Klarheit zu bringen, haben wir nun die früheren Versuche des Einen von uns wieder aufgenommen und sind, wie wir gleich näher zeigen werden, zu dem Resultate gekommen, dass ausser den von Barth und Schreder erhaltenen Körpern nur noch zwei Dioxydiphenyle bis jetzt existiren, die wir als γ- und δ-Diphenol bezeichnen wollen und zwar entsteht

1) das γ-Diphenol (Schmp. 272°) entweder bei der Behandlung von Benzidin mit salpetriger Säure (Griess) oder beim Schmelzen von diphenyldisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat (Engelhardt und Latschinoff) oder bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoësäure mit Kalk (H. Schmidt und G. Schultz);

2) das δ-Diphenol (Schmp. 161°) entweder bei der Behandlung von γ-Diamidodiphenyl mit salpetriger Säure (H. Schmidt und G. Schultz) oder beim Schmelzen von phenolparasulfosaurem Alkali mit Aetzkali oder Aetznatron.

γ-Diphenol.

Wird die Lösung eines Benzidinsalzes mit einer Auflösung der berechneten Mengen Kaliumnitrit versetzt und erwärmt oder die wässrige Lösung von schwefelsaurem Tetrazodiphenyl aus Benzidin gekocht, so scheidet sich bald unter Stickstoffentwicklung ein bräunlich gelbes, kaum krystallinisches Pulver ab, welches zum grössten Theil aus Diparaoxydiphenyl besteht. Durch Behandeln mit Alkohol und nachherige Destillation kann es leicht von den braunen, stickstoff-

[1]) Diese Berichte XI, 1332.
[2]) Ebendaselbst XI, 1754.

haltigen Nebenprodukten befreit werden. In reinem Zustande bildet es weisse, glänzende Blättchen oder büschelförmig gruppirte Nadeln, die schwer in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Von Alkalien wird es leicht gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Erwärmen beginnt es sich gegen 250° zu bräunen, schmilzt bei 272° und geräth erst hoch über 360° ins Sieden.

Wird es in reine conc. Schwefelsäure eingetragen, so färbt sich letztere kaum merklich grün, es genügt jedoch eine Spur Untersalpetersäuredampf, um eine schön blaue Färbung hervorzurufen, letztere entsteht sofort, wenn man sich an Stelle der reinen der rohen Schwefelsäure bedient. Eisenchlorid bringt in der kalten, wässrigen Lösung keine Reaction hervor, beim Erwärmen entsteht ein brauner Niederschlag. Chlorkalklösung färbt das Diphenol sehr schön violett, die Färbung ist jedoch sehr vergänglich, indem schon bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, ein weisses Substitutionsprodukt gebildet wird. Eine Analyse des Diphenols aus Benzidin ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	77.42	77.53
H	5.38	5.69.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde es in die bei 159 bis 160° schmelzende, in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche Diacetylverbindung übergeführt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	71.46
H	5.18	5.51.

Diese wurde von reiner conc. Schwefelsäure mit kaum wahrnehmbarer Farbe gelöst, rohe wurde schön blau gefärbt. Von Alkalien wurde sie leicht gelöst und in das Diphenol übergeführt.

Zum Vergleich haben wir nun das Diphenol aus der Disulfosäure des Diphenyls dargestellt (50 g Diphenyl gaben 95 g reines, diphenyldisulfosaures Kalium; 85 g des Kalisalzes lieferten 24 g Diphenyl) und mit dem aus Benzidin verglichen.

Wir haben keinen Unterschied zwischen beiden entdecken können.

Die aus der Disulfosäure bereitete Verbindung zeigte ebenfalls den Schmp. 272°, dieselbe Krystallform, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen die andern oben angeführten Reagentien und lieferte dieselbe Acetylverbindung.

Eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampfe nach der Methode von V. Meyer lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
D	6.44	6.50.

Da nach diesen Versuchen schon eine Identität der beiden Diphenole mehr als wahrscheinlich schien, so wurde es wichtig, das Verhalten derselben gegen Fünffachchlorphosphor genau zu unter-

suchen, um den Grund für die mit den von Döbner beobachteten, widersprechenden Thatsachen zu erforschen.

Wie schon oben erwähnt, erhielt O. Döbner bei dieser Reaction ein bei 179° schmelzendes Dichlordiphenyl, dem nach einem Oxydationsversuche die unsymmetrische Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}Cl\\Cl\end{array}\right. \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

zugeschrieben werden musste, aus dem Diphenol aus Benzidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4NH_2 \end{array},$$

muss aber der Theorie nach ein symmetrisches Dichlordiphenyl entstehen und zwar dasselbe, welches von Griess durch Destillation des salzsauren Tetrazodiphenylplatinchlorids (aus Benzidin),

$$\begin{array}{l} C_6H_4N \equiv NCl \\ \vdots \\ C_6H_4N \equiv NCl \end{array} + PtCl_4,$$

mit Soda erhalten wurde. Griess beschrieb dieses Diphenyl, das also als Diparachlordiphenyl aufgefasst werden müsste, als in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer, in Aether leicht lösliche, bei 148° schmelzende Nadeln. Vor nicht langer Zeit erhielt auch Kramers[1]) dasselbe Chlorid bei der directen Einwirkung von Chlor auf Diphenyl in Gegenwart von Antimonchlorid oder beim Durchleiten von Chlorbenzol durch eine glühende Röhre und fügte den Griess'schen Angaben noch die des Siedepunktes (315°) hinzu.

Obwohl wir nun keinen Grund hatten, die Angaben von Griess oder Kramers in irgend einer Weise in Zweifel zu ziehen, so haben wir uns doch genöthigt gesehen ihre Versuche zu wiederholen und können dieselben vollkommen bestätigen. Zu den Griess'schen Beobachtungen haben wir Nichts hinzuzufügen. An Stelle von Antimonchlorid setzten wir dem Diphenyl eine kleine Menge Jod zu und leiteten so lange trocknes Chlor auf dasselbe, bis es etwas mehr als um das berechnete Gewicht zugenommen hatte. Das durch Destillation, Abpressen von öligen Beimengungen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Dichlordiphenyl schmolz bei 148°, ging bei 315—319° (Thermometerfaden bis 230° im Dampf) unzersetzt über und lieferte bei der Oxydation die bei 237° schmelzende Parachlorbenzoësäure.

Von rauchender Salpetersäure wurde es beim Erwärmen leicht gelöst und hierbei fast vollkommen in ein Dinitrodichlordiphenyl übergeführt, das schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Benzol löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel in kleinen Nadeln,

[1]) Ann. Chem. 189, 135

aus letzterem in langen, prismatischen, durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Krystallen, die bei 140° schmelzen, krystallisirte. Bei der krystallographischen Untersuchung derselben ergab sich, dass die Prismenzone aus drei parallelen Flächenpaaren besteht, deren Messung die Winkel 67° 56′, 36° 2′ und 76° 8′ ergab. Die Endflächen waren nicht messbar.

Eine Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Berechnet	Gefunden
C	46.00	45.86
H	1.91	2.20.

Durch diese Versuche war somit von Neuem festgestellt, dass das bei 148° schmelzende Dichlordiphenyl die dem Benzidin entsprechende Verbindung sei.

Bei der Behandlung des Diphenols aus Benzidin als auch aus der Diphenyldisulfosäure mit der berechneten Menge Fünffachchlorphosphor entstand nun ein Destillationsprodukt, welches nicht allein aus dem von Döbner beobachteten, bei 179° schmelzenden, chlorhaltigen Körper bestand. Es war vielmehr eine ganze Anzahl von Substanzen hierbei gebildet worden, von denen wir trotz wiederholten Umkrystallisirens und Destillirens nur drei in reinem Zustande isoliren konnten. Es waren dieses

1) eine in Alkalien lösliche, chlorhaltige, bei 126° schmelzende Substanz, wohl ein gechlortes Diphenol,

2) das oben besprochene, bei 148° schmelzende Diparachlordiphenyl und

3) den schon von Döbner erhaltenen, bei 179° schmelzenden Körper.

Das bei 148° schmelzende Dichlordiphenyl lieferte nun beim Behandeln mit conc. Salpetersäure dasselbe oben erwähnte Dinitrodichlordiphenyl vom Schmelzpunkte 140° und von derselben Krystallform, wie durch Messungen festgestellt wurde.

Das bei 179° schmelzende Chlorid, welches das von Döbner gegen Lösungsmittel angegebene Verhalten zeigte, sublimirte in langen, seideglänzenden Nadeln und gerieth erst bei einer Temperatur ins Sieden, die hoch über 360° lag. Es ist jedoch nicht, wie Döbner annimmt, ein Dichlordiphenyl, sondern ein Pentachlordiphenyl, $C_{12}H_5Cl_5$.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	54.36	54.37.

Seine Entstehung lässt sich wohl so erklären, dass zuerst aus Diphenol ein Trichlordiphenol $C_{12}H_5(OH)_2Cl_3$ gebildet wird (vielleicht der oben erwähnte, chlorhaltige, bei 126° schmelzende Körper), welches dann bei weiterer Einwirkung des Fünffachchlorphosphors in Pentachlordiphenyl übergeführt wird. Die Bildung von Dichlorbenzoë-

säure durch Oxydation einer solchen Verbindung oder des Rohproduktes bietet für die Erklärung nun keine Schwierigkeiten mehr.

Wir glauben nun auf Grund der vorliegenden Untersuchungen berechtigt zu sein, die Identität der aus Benzidin und Diphenyldisulfosäure entstehenden Diphenole aussprechen zu dürfen.

Dasselbe Diphenol haben wir nun auch durch Destillation der Dioxyphenylbenzoësäure mit Kalk erhalten können.

Man wird sich daran erinnern, dass Fittig und Ostermayer beim Schmelzen von Diphenylenketon,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \cdot\cdot \\ \vdots \qquad \rangle CO, \\ C_6H_4 \cdot\cdot \end{array}$$

mit Aetzkali Phenylbenzoësäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4\,.\,COOH \end{array},$$

(Orthodiphenylcarbonsäure) erhielten. Dass diese Reaction auch bei den Derivaten des Diphenylenketons gültig ist, hat vor Kurzem noch durch die Bildung von Isodiphensäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_4COOH \\ \vdots \\ C_6H_4COOH \end{array},$$

(Orthometadiphenyldicarbonsäure) aus Diphenylenketoncarbonsäure,

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \cdots COOH \\ \vdots \qquad \rangle CO \\ C_6H_4 \cdot\cdot \end{array},$$

gezeigt werden können.

Es schien uns nun von Interesse, diese Reaction bei einer Sulfosäure des Diphenylenketons auszuführen, um festzustellen, ob die Sulfogruppe vielleicht leichter durch das Aetzkali als die Ketongruppe angegriffen und ein Oxydiphenylenketon, das seiner Natur nach ein Farbstoff hätte sein dürfen (Alizarin), gebildet würde, oder ob sogleich eine Oxyphenylbenzoësäure entstände.

Beim Erhitzen von Diphenylenketon mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 250—260° entstand eine Diphenylenketondisulfosäure, deren Kalksalz zunächst dargestellt und gereinigt wurde. Aus conc. wässeriger Lösung mit Alkohol gefällt, bildete es ein gelbes, amorphes Pulver, das die Zusammensetzung

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_3 \cdots SO_3 \\ \vdots \qquad \rangle CO \\ C_6H_3 \cdots SO_3 \end{array}\right\} Ca$$

besass.

	Berechnet	Gefunden
Ca	10.58	10.40 und 10.37.

Das hieraus erhaltene Kaliumsalz wurde in schmelzendes Aetzkali eingetragen. Hierbei trat zuerst vorübergehend Rothfärbung (wahr-

scheinlich wurde das Kalisalz des Dioxydiphenylenketons gebildet), die jedoch schnell verschwand, ein, dann entstand eine fast weisse Schmelze, aus der nach dem Erkalten, Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether eine Säure erhalten werden konnte.

Diese ist schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol und krystallisirt in harten, etwas bräunlich gefärbten Krystallen, die bei 270° schmelzen. Sie besitzt die Zusammensetzung einer Dioxyphenylbenzoësäure.

	Berechnet	Gefunden
C	67.82	68.05
H	4.34	4.60.

Da sie nun bei der Destillation mit Kalk γ-Diphenol liefert, so würde sie als Diparaoxyorthocarboxyldiphenyl,

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\{\begin{array}{l}(OH)_{(p)}\\ COOH_{(o)},\end{array}\right. \\ \vdots \\ C_6H_4(OH)_{(p)} \end{array}$$

aufzufassen sein.

δ-Diphenol.

Beim Kochen von schwefelsaurem Tetrazodiphenyl aus δ-Diamidodiphenyl erhielten wir ein bei 156—158° schmelzendes Diphenol, das bei der Destillation mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt wurde.

Bei näherer Untersuchung fanden wir nun, dass der Schmelzpunkt etwas höher liegt, nämlich bei 161°. Der Siedepunkt wurde bei 342° beobachtet. Durch eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampfe nach V. Meyer's Methode fanden wir für die Formel $C_{12}H_8(OH)_2$ sprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
D	6.44	6.25.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lieferte es eine aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden Blättern krystallisirende Acetylverbindung, welche bei 94° schmilzt und die Zusammensetzung $C_{12}H_8(O.C_2H_3O)_2$ besitzt:

	Berechnet	Gefunden
C	71.11	70.85
H	5.18	5.48.

Es schien uns nun wahrscheinlich, dass dieses Diphenol[1]) mit dem von E. Lincke durch Schmelzen von Phenolparasulfosäure mit Kalihydrat erhaltenen identisch sein könnte, besonders, da wir fanden,

[1]) Diese Bezeichnung ist zutreffend, weil dem δ-Diamidodiphenyl die Constitution

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_4NH_2 \end{array}$$

zukommt, da es ja aus Hydrazobenzol erhalten wird. Vgl. diese Berichte XI, 1339.

dass der von uns dargestellte Körper bei einer angestellten Messung dieselbe Krystallform zeigte.

Lincke führte allerdings einige von unseren Beobachtungen abweichende Thatsachen an, indem er einmal fand, dass sein Diphenol den Schmelzpunkt 156—158° zeigte, und dann ferner bemerkt, dass dasselbe beim Leiten über erhitzten Zinkstaub kein Diphenyl liefere. Wir sahen uns daher veranlasst nach der Lincke'schen Methode das von ihm entdeckte Diphenol darzustellen und fanden nun, dass es vollständig mit dem von uns erhaltenen übereinstimmt.

Es schmolz ebenfalls nach oft wiederholtem Umkrystallisiren bei 161°, siedete bei 345° unzersetzt und lieferte mit Essigsäureanhydrid auch dieselbe, bei 94° schmelzende Acetylverbindung. Auch fanden wir, dass es durch Reduction mit Zinkstaub ziemlich leicht in Diphenyl übergeführt werden kann, wenn man bei dieser Operation eine hohe Temperatur anwendet.

Es ist somit an der Identität dieser beiden Diphenole nicht zu zweifeln.

Strassburg i./E., den 12. März 1879.

Correspondenzen.

131. R. Gerstl, aus London, den 13. März 1879.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 6. d. M. kam Folgendes zur Mittheilung:

G. Atwood, „Quantitative Bestimmung von Quecksilber." Das zu bestimmende Erz wird, mit Bleiglätte gemengt, in einem Kölbchen der Destillation unterworfen, das abgetriebene Quecksilber sorgfältig aufgefangen und gewogen. Die Menge der zuzusetzenden Bleiglätte ist eine verschiedene, je nachdem man entweder eine Chlor- und Jodverbindung, oder irgend ein anderes Quecksilbersalz in Untersuchung hat. Amalgame werden in kleinen Stahlretörtchen erhitzt.

J. W. Thomas, „Ueber einige Punkte in der Analyse brennbarer Gase und Construction erforderlicher Apparate." Vor einiger Zeit bereits hatte der Verfasser gefunden, dass wenn Marschgas mit etwa seinem dreifachen Volum Sauerstoff gemengt und die Mischung auf 160 mm Druck verdünnt wird, die Mischung durch den electrischen Funken nicht entzündet werden kann. Er dachte diese Thatsache in der Analyse von Gasen verwerthen zu können und fügte einer Mischung von Marschgas und Wasserstoff eben nur die theoretische Menge von Sauer- zu und brachte den Druck des Gemenges auf 160—170 mm herab;

die Entladung ging ruhig und ohne die Eudiometerröhre im Geringsten zu gefährden vor sich. Die Verminderung des Druckes und die Vermeidung des überschüssigen Sauerstoffs gestatten, die langen, unbequemen Eudiometerröhren aufzugeben. Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat war im Wesentlichen der von Frankland, doch waren die Details mehr oder weniger modificirt.

J. M. Thomson, „Wirkung isomorpher Salze in übersättigten Lösungen Krystallisation hervorzurufen.“ Diese Mittheilung enthält Angaben über die Ergebnisse von mehr als 400 Beobachtungen, welche eine Wiederholung und theilweise Erweiterung von Gernez's Versuchen [1]) einschliessen. Es scheint, dass blosse Formisomorphie in einem Salze nicht hinreicht, Krystallisation in der Lösung eines isomorphen Salzes zu veranlassen, eine fernere nothwendige Bedingung ist, dass die Kerne der beiden Salze — des Krystallisationserregers und des zu Krystallisirenden — identische chemische Structur haben. So z. B. sind Eisenpyritwürfel und Magnetitoctaëder ganz wirkungslos in Alaunlösungen. In gemischten Lösungen waren die Resultate verschieden, je nachdem nicht-isomorphe oder isomorphe Salze gemischt waren. Im ersteren Falle wurde jenes Salz in Krystallen abgeschieden, das mit dem eingeführten Kern isomorph war, und zwar geschah die Abscheidung entweder plötzlich oder es lagerten sich die Krystalle nur allmälig um den eingetragenen Kern herum. Aus einer Lösung gemischter isomorpher Salze wurden entweder beide plötzlich in Krystalle übergeführt und zwar scheinbar in demselben Verhältnisse, in dem sie in Lösung gewesen, oder die Krystallisation ging langsam vor sich, in welchem Falle das weniger lösliche der beiden Salze sich an dem Kern ablagerte. Der Verfasser bediente sich in diesen Versuchen einer sehr einfachen und netten Vorrichtung.

Watson Smith, „Isomere Dinaphtyle.“ In Fortsetzung früherer Arbeiten stellte der Verfasser eine grössere Menge von $\alpha\alpha$-Dinaphtyl nach Lossen's Methode dar, um dieses mit den früheren vom Verfasser erhaltenen gelben, bei 147° schmelzenden Tafeln zu vergleichen. Er fand, dass Lossen's Produkt auch bei 147° schmilzt, dass aber nach wiederholtem Kochen mit Thierkohle in leichtem Petroleum die farblosen, bei 154° schmelzenden Krystalle von Lossen erhalten werden. Die Vermuthung, dass das rohe Produkt die beiden anderen Naphtyle, $\beta\beta$ und $\alpha\beta$, enthalten dürfte, ward durch eine eingehende Untersuchung als unhaltbar erwiesen. Es wurden sodann alle drei Naphtyle in reinem Zustande dargestellt und ihre Dampfdichten mittelst V. Meyer's Apparat bestimmt, bei Anwendung von Bleibad und Stickstoffatmosphäre. Die Dampfdichte von dem bei 187° schmelzenden $\beta\beta$-Naphtyl ist 8.73; von dem bei 154° schmelzenden $\alpha\alpha$ ist dieselbe 8.67 und von

[1]) Ann. scient. de l'école norm. sup. 1866.

αβ, Schmelzpunkt 76°, ist die Dampfdichte 8.78. Schliesslich wurde die Einwirkung verschiedener Reagentien auf Naphtalin studirt, um, wenn möglich, eine einfachere und ausgiebigere Methode als die gegenwärtige aufzufinden.

Berichtigungen.

No. 4, Seite 389, Zeile 11 v. o. lies: „Folge" statt „Folgen".
- 398, - 18 v. u. lies: „enthaltenden" statt „enthaltenen"

Nächste Sitzung: Montag, 24. März 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 24. März 1879.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst die anwesenden auswärtigen Mitglieder, nämlich die Herren: Otto Wallach aus Bonn, B. Tollens aus Göttingen, H. Salkowski aus Münster, W. Lossen aus Königsberg und führt Hrn. Dr. H. Gericke aus Leipzig als Gast ein.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schatzmeister, Hr. Schering, theilt mit, dass von der Gesellschaft mit der Buchhandlung für die Expedition der Berichte zwei Tage im Monat vereinbart worden seien, und dass ausserhalb dieser Zeit Versendungen einzelner Hefte u. s. f. nicht stattfinden können. Einzelne Mitglieder haben sich darüber beklagt, dass nach Einzahlung ihrer Beiträge nicht alsbald Zusendung der Berichte erfolgt sei. Sie werden im Vorstehenden den Grund dieser, practisch nicht wohl zu umgehenden Verzögerung finden. Hr. Schering erwähnt ferner, dass er in früheren Jahren mit dem letzten Hefte des Jahrganges den Mitgliedern Postanweisungsformulare zur Zahlung des Beitrages für das folgende Jahr zugestellt habe. Im vorigen Jahre sei dies nicht geschehen, weil von den Karten im Allgemeinen nur wenig Gebrauch gemacht worden sei. Eine Reihe eingelaufener Klagen habe ihn gleichwohl von der Zweckmässigkeit dieser Maassnahme überzeugt; er werde daher in Zukunft für die Versendung der Formulare wie in früheren Jahren Sorge tragen und dabei nach Möglichkeit auch die im Auslande wohnenden Mitglieder berücksichtigen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. L. Aronstein, Lehrer d. Chemie a. d. kgl. Militair-Acad. zu Breda;

Heinrich Gutknecht, Assist. am chem. Laborat. d. Polytechnicum in Zürich;

G. Leonhardt, Präparator, } München, Arcisstr. 1;
A. Schillinger, }

Pietro Magnaghi, }
Thomas Maxwell, } Chem. Laborat. d. kgl. Acad. d. Wissenschaften in München;
Frdr. Wagner, }
Dr. Frdr. Müller, }

Dr. P. Seidler, Berlin S.W., Kunheims chem. Fabrik;
Ulrich Hanhart, Univ.-Laborat. in Zürich;
Ch. Jezler, Fabrikbesitzer in Schaffhausen;
Peter Pastrovich in Graz;
Dr. Fr. Schaffer, Assist. a. medic.-chem. Laborat. in Bern, Inselstr.;
Adam Karvovsky in Kiew, Univ.-Laborat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Alb. Haller, Chef des Travaux pratiques à l'Ecole supérieur de Pharmacie à Nancy (durch Ch. Girard und F. Tiemann);

Dr. phil. G. König, Niddawitzhausen bei Niederhone Reg.-Bez. Cassel (durch C. Stünkel und F. Tiemann);

Dr. Szymansky, Assist. am landwirthschaftl. Laborat. d. Univers. in Heidelberg (durch B. Brauner und F. Tiemann);

Dr. phil. Friedr. Mann, Assist., Heinrich Köhler, Baron Malapert de Neufville, stud. chem., Techniche Hochschule in Darmstadt (durch J. Reincke und R. Ihle);

Dr. med. Pietro Giacosa, Med.-chem. Laborat. in Bern (durch M. Nencki und C. Liebermann);

L. Andrews in Göttingen, Düstere-Eichenweg 9 (durch L. M. Norton und S. Gabriel);

Edouard Long, p. Adr. Emile Roussel, Teinturier, Roubaix [Dep. du Nord] (durch E. Nölting und Fr. Reverdin).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Anales de la sociedad científica Argentina, tomo VII, entrega II. 1879. (V. d. Redaction).
Wiadomości Farmaceutyczne. 1879. 1 u. 2.
Rosicki, Johann Andr. Mart. Ueber Oxypropylbenzoësäure und einige Derivate derselben. Inaug. Dissert. Chur 1878.
Guareschi, Icilio. L'acido etilidendisolforico. Sep. Abdr. Roma 1879.
Winkler, Clemens. Die Untersuchung des Eisenmeteorits von Rittersgrün. Sep. Abdr. Halle 1878.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

132. L. Barth und J. Schreder: Ueber die Oxydation des Resorcins zu Phloroglucin.

[Der k. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 13. Februar 1879.]
(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Resultate, welche wir vor kurzer Zeit beim Schmelzen des gewöhnlichen Phenols mit Aetznatron erhalten haben[1]), und die wegen der directen Einführung von einem resp. zwei Hydroxylen statt Wasserstoff in das Phenolmolekül bemerkenswerth waren, liessen zunächst die Frage entstehen, wie sich ein zweiatomiges Phenol bei dieser Reaction verhalten würde. Wir wählten zu diesem Versuche zunächst das am leichtesten in grösseren Mengen zu beschaffende Resorcin.

Ganz in der Weise, wie wir es in der citirten Abhandlung angegeben haben, wurde Resorcin mit einem ziemlich grossen Ueberschusse von käuflichem Natriumhydroxyd in der Silberschale verschmolzen. Wenn sich das Resorcin aufgelöst, und das Erhitzen einige Zeit angedauert hat, so tritt in der sehr lichtgelb gefärbten Schmelze schwaches Schäumen ein, das nach und nach stärker, und endlich ziemlich stürmisch wird, dann kommt ein Punkt, bei welchem die Gasentwicklung sich wieder mässigt, und bald darauf entfernt man das Feuer und lässt die hell chocoladefarbene Masse erkalten. Die Dauer der ganzen Operation beträgt circa 25 Minuten. Trägt man sie dann in verdünnte Schwefelsäure ein, so löst sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Ausscheidung von braunen, amorphen Flocken auf, von denen man noch warm filtrirt, und deren Menge kaum 2 pCt. des angewendeten Resorcins beträgt. Das hell bräunlichgelb gefärbte, klare Filtrat wird wiederholt mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung destillirt und nach dem Verjagen des grössten Theils des Lösungsmittels der Krystallisation überlassen. Nach kurzer Zeit erscheinen in dem dicklichen Rückstande Krystalle, die bald die Masse breiig erfüllen. Dieselben werden abgesaugt, gepresst, und unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie erweisen sich als reines Phloroglucin. Reactionen, Schmelzpunkt, Krystallform, Krystallwassergehalt und endlich die Analyse beweisen dies vollständig.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56.97	57.14
H	4.71	4.76
		Berechnet für $C_6H_6O_3 + 2H_2O$
H_2O	22.46	22.22.

[1]) Wiener Akadem. Berichte, Abth. II, Februarheft 1879.

Die von den Krystallen des Phloroglucins abgesaugte, dickliche Flüssigkeit wurde verdünnt und mit Bleiacetat versetzt, welches darin einen voluminösen, gelblichen, an der Luft dunkler werdenden, nicht allzureichlichen Niederschlag hervorbrachte. Dieser wurde filtrirt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wurde mit Aether mehrmals geschüttelt, und dieser abdestillirt. Es hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, der sehr geringe Neigung zur Krystallisation zeigte, und dessen wässerige Lösung sich mit Eisenchlorid grün, auf nachherigen Zusatz von Soda zuerst blau, dann roth färbte. Er wurde für sich destillirt. Anfangs ging etwas Aether und Wasser fort, dann folgte ein hellgelb gefärbtes Destillat, das in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrte, endlich färbte sich das Uebergehende dunkler, ward zähflüssig und erstarrte nicht mehr. Der Retorteninhalt schwärzte sich unter starker Aufblähung und verkohlte. Das krystallinische Destillat, passend gereinigt, erwies sich als Brenzkatechin, dem übrigens hartnäckig ein kohlenstoff- und wasserstoffärmerer Körper anhaftet, weshalb die zuerst damit ausgeführte Analyse etwas zu niedrige Zahlen lieferte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es rein. Es gab dann bei der Analyse: C 65.28, H 5.40 (ber. für $C_6H_6O_2$: C 65.45, H 5.45). Seine Menge beträgt kaum 2 bis 3 pCt. des angewendeten Resorcins. Das zähe, gelbe Oel, welches nach dem Brenzcatechin überging, enthielt noch stets von diesem gelöst und konnte auch nicht davon getrennt werden. Seine Menge ist noch geringer als die des Brenzcatechins, und es stellt jedenfalls ein ähnliches Condensationsprodukt dar, wie wir es auch aus Phenol in kleinen Quantitäten erhalten haben.

Das von dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat wurde ebenfalls entbleit, mit Aether mehrmals ausgezogen und dieser verdampft. Der bräunlichgelbe, syrupöse Rückstand erstarrte nach dem Verjagen der letzten Spuren von Aether fast vollständig. Er enthielt etwas nicht in Reaction getretenes Resorcin, seiner Hauptmasse nach bestand er aber wieder aus Phloroglucin, das wie früher angegeben gereinigt werden konnte. Ausserdem beobachteten wir beim Verarbeiten von grösseren Quantitäten einen sich pulverig krystallinisch ausscheidenden Körper, der, schwerer in Wasser, viel leichter in Aether löslich als Phloroglucin, deshalb in die noch immer etwas Aether enthaltenden Mutterlaugen übergegangen war, gewöhnlich am Boden des Krystallisationsgefässes sich abgesetzt hatte und theils mechanisch, theils durch Wasser von den Beimengungen befreit werden konnte. Seine Menge betrug circa 1.5 pCt. des in Arbeit genommenen Resorcins. Mehrmals umkrystallisirt, war er vollkommen rein und gab keine der empfindlichen Reactionen auf Phloroglucin, von dem er sich übrigens schon durch seine Schwer-

löslichkeit und Krystallform unterscheidet. Je nach Concentration und Temperatur der Lösung scheidet er sich entweder als krystallinisches, unter dem Mikroskope aus kurzen, schiefen Prismen bestehendes Pulver, oder in farblosen, langen, flachen Nadeln aus. In dieser letzteren Form erkannten wir ihn sofort als denselben, der auch bei der Oxydation des Phenols mit Natronhydrat in geringen Mengen entsteht und ein genauer Vergleich der Eigenschaften bestätigte diese Ansicht. Er ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem viel weniger löslich, giebt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue Färbung, wird durch Bleiacetat nicht, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung weiss gefällt, schmilzt nicht bei 250°. Höher erhitzt, wird er braun, dann schwarz, und wenn er sich endlich verflüssigt hat, ist er auch schon grösstentheils zersetzt. Mit conc. Schwefelsäure färbt er sich intensiv citronengelb. Salpetersäure färbt ihn unter Gasentwicklung intensiv braunroth und giebt dann eine beim Kochen röthlichgelb werdende Lösung. Alle diese Reactionen stellten wir mit dem Körper aus Resorcin wie mit dem aus Phenol an, sie ergaben die vollständige Identität beider. Er enthält Krystallwasser das bei 100° vollständig entweicht. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4$	Gefunden	
C	66.06	65.81	66.10
H	4.54	4.70	4.37
	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O$ [1])		
H_2O	14.17	14.38	14.47.

Darnach wäre der Körper ein Tetraoxydiphenyl und nach seiner Entstehung am besten als symmetrisches Diresorcin zu bezeichnen. Das Phloroglucin ist mit der grössten Wahrscheinlichkeit symmetrisches Trioxybenzol; bildet es sich aus Resorcin 1. 3., so wird der Wasserstoff an der Stelle 5 gelockert und durch Einschiebung von Sauerstoff durch Hydroxyl ersetzt. In geringem Maasse können aber auch zwei solche Reste

$$C_6H_3\begin{cases}OH & 1)\\ OH & 3)\\ \text{---} & 5)\end{cases}$$ zusammentreten und Diresorcin erzeugen. So erklärt sich auch die Bildung unbedeutender Mengen desselben in der Phenolschmelze, indem es seine Entstehung offenbar zuerst erzeugtem Resorcin verdankt.

Dass die Diphenylbindung in dem Körper wirklich anzunehmen sei, beweist die Zinkstaubreaction, bei welcher in sehr reichlichem Maasse Diphenyl entsteht, das an seinem Schmelzpunkte und seinen sonstigen Eigenschaften sicher erkannt wurde.

[1]) Wir bemerken, dass scheinbar schon ganz lufttrockene Proben einen etwas höheren Wassergehalt bis 16.0 pCt. ergaben. Ob dies von einem Plus an Krystallwasser herrührt, das schon beim Liegen an der Luft leicht entweicht, oder ob die Substanz nur sehr schwierig lufttrocken wird, müssen wir dahin gestellt sein lassen.

Mit unserem Diresorcin in mancher Beziehung Aehnlichkeit zeigt das Sappanin, dass der Eine von uns aus dem Sappanholzextrakte neben Resorcin und Brenzcatechin dargestellt hat [1]). Es hat dieselbe Formel, denselben Krystallwassergehalt, entsteht zugleich mit Resorcin und liefert mit Salpetersäure Styphninsäure und Oxalsäure. Wir haben zum Vergleiche Sappanin nochmals dargestellt und uns ganz bestimmt von der Verschiedenheit beider Körper überzeugt. Die Krystallform, die intensive, rothe Färbung mit Eichenchlorid, die auf Zusatz von etwas Soda blau, dann rothviolett wird, der Schmelzpunkt, der bei 201 bis 202° (uncorr.) liegt, und der Mangel der schön gelben Färbung mit conc. Schwefelsäure zeigen dies deutlich. Dagegen giebt es mit Zinkstaub erhitzt ebenfalls beträchtliche Mengen von Diphenyl, wodurch seine Auffassung als ein (wahrscheinlich nicht symmetrisches) Tetraoxydiphenyl, das mindestens in einem Benzolkerne die Hydroxyle in der Resorcinstellung hat, eine neue Stütze erhält.

Die Gesammtmenge des bei dieser Reaction erhaltenen Phloroglucins ist äusserst beträchtlich und beträgt über 60, gegen 70 pCt. des verwendeten Resorcins. Diese Ausbeute, zusammengehalten mit der relativen Billigkeit des Ausgangsmaterials, der Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung, stellt das Verfahren daher als ein vorzügliches zur Beschaffung beliebiger Mengen dieses bisher ziemlich schwer zugänglichen Körpers dar.

Die merkwürdige, wenn auch nur in sehr untergeordnetem Maasse beobachtete Bildung von Brenzcatechin aus seinem Isomeren konnte möglicher Weise ihren Grund in Verunreinigungen des verwendeten Resorcins haben. Es wurde daher der Versuch mit ganz reinem, farblosen, auf's Sorgfältigste dargestellten Resorcin wiederholt. Das Resultat war dasselbe. Auch hier bildete sich eine gewisse Menge durch Bleizucker fällbarer Substanzen, aus denen durch Destillation Brenzcatechin erhalten werden konnte.

Wie die dabei sich abspielende Nebenreaction zu deuten sei, ob als einfache Umlagerung, oder was wahrscheinlicher ist, als wechselseitiger Austausch zwischen zwei oder mehr Molekülen, wie dies schon vor Jahren Kekulé bei anderen Gelegenheiten angenommen hat, muss dahin gestellt bleiben.

Wir gedenken zunächst noch eine Anzahl von phenolartigen Körpern und aromatischen Säuren, sodann Benzol- und Phenolsubstitutionsprodukte, welche in der Kalischmelze nicht in befriedigender Weise reagiren, in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte V, 572.

133. J. Schiel: Ueber Ozonbildung durch Kohlenwasserstoffe.
(Eingegangen am 13. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jeder Chemiker weiss, dass man ein Alkalimetall in verstöpselten Gläsern unter Steinöl nicht blank zu erhalten vermag. Aus welchem Grund, darüber hat sich wohl nicht ein jeder genügend Rechenschaft gegeben. Der folgende Versuch ist in dieser Beziehung sehr belehrend.

Wird ein Stückchen Thallium in ein enghalsiges Glas gebracht, mit über Natrium rectificirtem Petroleum übergossen, und das Glas verstöpselt, so findet sich nach einigen Tagen das Metall, Boden und Wand des Glases, letztere soweit die Flüssigkeit reicht, mit einem braunen Ueberzug bekleidet, der mehr und mehr zunimmt und dunkelt. Die Ursache dieser Erscheinung kann nur in der Ozonificirung, Absorption und Uebertragung des Sauerstoffs der durch die Verstöpselung des Glases hindurch wechselnden Luft gesucht werden. Die dunkle Substanz ist in der That Thalliumoxyd. Eine Reihe in dieser Richtung angestellter Versuche ergab nun, dass unter den organischen Substanzen hauptsächlich den Kohlenwasserstoffen die ozonificirende Eigenschaft zukommt. So bilden Benzol, Petroläther, Petroleum, Lavendelöl, Terpentinöl eine Reihe von Ozonificatoren mit zunehmender Wirksamkeit. Während z. B. eine Schicht Petroleum eine Lösung von 0.12 indigschwefelsaurem Kali bei capillarer Verstöpselung des Glases (eine durch den Kork gehende Glasröhre zu einer langen Capillarröhre ausgezogen) innerhalb vier Tagen in isatinschwefelsaures Kali überführte, brauchte Terpentinöl kaum ein Viertel dieser Zeit.

Soweit ich bis jetzt sehen kann, spielt bei der Ozonbildung die Verdunstung eine bedeutende, wenn nicht die Hauptrolle, so dass der Flüssigkeit nur die Absorption und Uebertragung des Ozons zufällt.

Bei capillarer Verstöpselung wurden leicht oxydirbare Metalle, wie Blei, Eisen etc., ziemlich rasch unter Kohlenwasserstoffen oxydirt; unter Petroläther wurde ein Plättchen Natrium innerhalb sechs Wochen vollständig in Oxyd übergeführt, Bleispäne von etwa einem Millimeter Dicke gingen in acht Wochen unter Petroleum gänzlich in gelbes Oxyd über. Das Bleioxyd löst sich in Petroleum, färbt dasselbe schön gelb und setzt an der Glaswand kleine, gelbe Kugeln von Bleioxyd ab. Bildung von Hyperoxyden habe ich bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Das gelbe Bleioxyd hat unter Petroleum während sechs weiteren Monaten keine Veränderung erlitten.

Es scheint überraschend, obgleich unschwer zu erklären, dass Kohlenwasserstoffe, durch deren Mitwirkung Metalle so rasch oxydirt werden, letztere unter Umständen gegen Oxydation zu schützen vermögen. Seit zwei Jahren bewahre ich ein Stück Thallium unter Wasser auf, das während dieser Zeit zweimal und zwar jedesmal nur mit einem einzigen Tropfen Petroleum geschüttelt worden ist. Das

Metall ist vollkommen blank, die klare Flüssigkeit enthält kein Thalliumoxyd, und oberhalb derselben ist an der Glaswand ein leichter Anflug einer Spur Oxyd. Dies befreit die Aufbewahrung des Thalliums von einem grossen Uebelstand.

Auch mehr negative Metalle, wie Kupfer, scheinen gegen die Einwirkung des Ozons nicht unempfindlich zu sein. Ein aus frisch gereinigtem, dünnen Kupferdraht geformtes Bündelchen bedeckte sich innerhalb vier Tagen unter Terpentinöl stellenweise mit einem schwarzen Ueberzug von Kupferoxyd. Mit einem zweiten Bündel desselben, jedoch nicht in ähnlicher Weise behandelten Drahts, zu einem galvanischen Element verbunden, gab es an einem Galvanometer von 300 Windungen einen starken Ausschlag im Sinne eines elektronegativen Metalls, wobei das Kupferoxyd reducirt und der Draht blank wurde.

Um das Ueberspringen von Funken innerhalb der Rolle von Funkeninductoren unschädlich zu machen, ist vorgeschlagen worden, „die Rolle mit Terpentinöl zu tränken“ [1]). Nach dem Vorhergehenden wird man ein solches Mittel für ein sehr bedenkliches halten müssen, um so mehr, als auch organische Substanzen, wie Seide, vor der Einwirkung des Ozons nicht geschützt sind.

Baden-Baden, im Februar 1879.

---

134. J. Schiel: Ueber Gährung.

(Eingegangen am 13. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor vier Jahren habe ich in dem Deutschen Archiv für klinische Medicin Versuche über das Verhalten der Mikrozoën, Bacterien, Hefe etc. gegen den galvanischen Strom veröffentlicht [2]). Es ist mir nicht bekannt, ob seitdem weitere Versuche über den Einfluss des galvanischen Stromes auf gährende Flüssigkeiten gemacht worden sind, und möchte ich daher bemerken, dass bei einem neuern Versuch ein Strom von zwei Kohlezinkelementen genügte, um in einer Zuckerlösung, die mit Hefe, etwas Fleischsaft und der Leitung wegen noch etwas phosphorsaurem Ammoniak versetzt worden war, das Entstehen von Bacterien ohne Beeinträchtigung der Gährung zu verhindern. Nach Beendigung der Gährung war durch das Mikroskop keine Bacterienbewegung in der Flüssigkeit wahrzunehmen.

Baden-Baden, im Februar 1879.

---

[1]) Wiedemann, Galvanismus 2. Aufl. Bd. II, S. 268

[2]) Elektrotherapeutische Studien.

135. B. Aronheim: Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinnphenylchlorid.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit [1]) beschrieb ich die Darstellung einer Reihe von Zinnphenylverbindungen, die in ihrer Zusammensetzung den beiden Typen $Sn(C_6H_5)_2R_,R_{,,}$ und $Sn(C_6H_5)_3R_,$ entsprachen, und ich machte darauf aufmerksam, dass die Zinndiphenylderivate sowohl durch Einwirkung von Natriumamalgam als auch durch Behandlung mit Ammoniakgas in Zinntriphenylabkömmlinge übergeführt werden können. Die durch jene Umwandlungen nahe gelegten Schlussfolgerungen über die Stabilität dieser Verbindungen werden durch die hier zu beschreibende Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinndiphenylchlorid bestätigt. Auch diese Reaction gestattet eine Ueberführung der diphenylirten in die triphenylirten Verbindungen des Zinns und liefert als Hauptprodukt Zinntriphenylchlorür.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

7 g Zinndiphenyldichlorid, in der 4 bis 5 fachen Menge Eisessig gelöst, wurden allmälig mit 9.8 g einer 18 procentigen Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt (ein Mol. $NaNO_2$ auf ein Mol. $Sn(C_6H_5)_2Cl_2$); der Lösung wurde sodann nach mehrstündigem Stehen in der Kälte so viel Wasser zugefügt, bis auf weiteren Zusatz keine Trübung mehr eintrat. Der hierbei erhaltene, weisse, gallertförmige Niederschlag wurde nach dem Filtriren und Auswaschen mit Wasser noch feucht mit Aether behandelt. Ungelöst blieb nur wenig Zinnphenyloxyd; die Aetherlösung hinterliess nach dem Trocknen mit Chlorcalcium beim freiwilligen Eindunsten in der Kälte 4.4 g prachtvoller, nur schwach gefärbter Krystalle vom Schmelzp. 103°. Dieselben gaben nach einmaligem Umkrystallisiren, wobei der Schmelzp. auf 105° stieg, nicht mehr die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper und erwiesen sich als stickstofffrei.

Ihre Analyse [2]) ergab folgende Resultate: 0.3089 g Subst. lieferten 0.1221 g SnO_2 = 31.09 pCt. Zinn und 0.1207 g Chlorsilber = 9.66 pCt. Chlor.

Die Formel $Sn(C_6H_5)_3Cl$ verlangt 30.69 pCt. Zinn und 9.23 pCt. Chlor. Der Schmelzpunkt des Zinntriphenylchlorids wurde früher von mir zu 106° angegeben.

---

[1]) Liebig's Annalen 194, 145. Auszug aus der Habilitationsschrift zu München.

[2]) Dieselbe war durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, genaues Neutralisiren mit Salpetersäure und Filtration der siedenden Flüssigkeit in früher beschriebener Weise ausgeführt.

Es blieb demnach kein Zweifel, dass die bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Zinnphenylchlorid erhaltene Verbindung mit dem früher beschriebenen Zinntriphenylchlorid identisch war. Ausser dieser Verbindung mussten indess noch anderweitige Reactionsprodukte entstanden sein, und es schien deren Auffindung für die Erklärung der Reaction erforderlich. Diese Nebenprodukte konnten nur in der ursprünglichen, essigsauren Lösung gesucht werden, aus welcher durch Wasserzusatz das Zinntriphenylchlorid gefällt war.

Beim Neutralisiren der Essigsäure durch Natriumcarbonat entstand in diesem Filtrate ein reichlicher Niederschlag von Zinnoxyd ohne von demselben abzufiltriren, konnte man die organischen Nebenprodukte durch Schütteln mit Aether extrahiren.

Die schwach grün gefärbte Aetherlösung gab die charakteristischen, von Baeyer[1]) beschriebenen Reactionen des Nitrosobenzols; auch zeigte eine Probe der Lösung beim Eindunsten in der Kälte den stechenden, zum Niessen reizenden Geruch dieser Verbindung. An eine Reindarstellung des bisher noch nicht isolirten Nitrosobenzols konnte auch hier nicht gedacht werden, da sich dasselbe bekanntlich mit den Lösungsmitteln verflüchtigt.

Ausser dem Nitrosobenzol liessen sich anderweitige organische Verbindungen unter den Reactionsprodukten nicht mehr auffinden.

Mit Sicherheit nachgewiesen wurde demnach die Entstehung des Zinntriphenylchlorids, des Nitrosophenols und einer anorganischen Zinnverbindung, welche durch Soda als Zinnoxyd gefällt wird; als Produkt einer Nebenreaction bildete sich ausserdem eine geringe Menge von Zinnphenyloxyd. Im Wesentlichen zerfällt daher der Process in zwei, unabhängig von einander verlaufende Reactionen, deren eine zur Entstehung des Zinntriphenylchlorids führt, während das Nitrosobenzol das Produkt der zweiten Reaction ist. Durch folgende Gleichungen lassen sich diese Vorgänge versinnlichen:

I. $3\,Sn(C_6H_5)_2Cl_2 = 2\,Sn(C_6H_5)_3Cl + SnCl_4$.

II. $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = 2\,C_6H_5NO + SnOCl_2$.

Da nun aus 7 g Zinndiphenyldichlorid 4.4 g Zinntriphenylchlorid erhalten werden, und somit 85 pCt. des angewandten Zinnphenylchlorids in diesem Sinne zerfallen, so ist die durch Gleichung I ausgedrückte Reaction als die Hauptreaction zu betrachten. Dieselbe lässt sich aus diesem Grunde auch als zweckmässigste Darstellungsweise des Zinntriphenylchlorids verwerthen.

Vergleicht man indess diese neue Ueberführung der Zinndiphenylverbindungen in Zinntriphenylderivate mit den beiden früher von mir beschriebenen, in gleichem Sinne verlaufende Reactionen, so wird es dadurch unzweifelhaft, dass die Zinntriphenylderivate als die bestän-

[1]) Diese Berichte VII, 1638.

digste Verbindungsform des Zinns mit dem Benzolreste anzusehen sind. Dem gegenüber erscheint es befremdlich, dass bei directer Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Quecksilberdiphenyl nur Repräsentanten der Zinndiphenylreihe auftreten; vielleicht wird es noch gelingen unter den Nebenprodukten der Darstellung des Zinndiphenylchlorids das entsprechende triphenylirte Derivat aufzufinden. Jedenfalls wird auch schon die hier besprochene Darstellungsweise es gestatten, die bisher aus Mangel an Substanz noch nicht näher untersuchte Reihe der Zinntriphenylabkömmlinge näher zu untersuchen. Zum Studium gerade dieser Körpergruppe fordern die nahen Beziehungen auf, durch welche das Oxydhydrat dieser Reihe ($Sn(C_6H_5)_3OH$) mit dem analog constituirten Triphenylcarbinol ($C(C_6H_5)_3OH$) verknüpft wird.

München, den 15. März 1879.

---

136. J. Konigel-Weisberg: Ueber die Einwirkung von Chlorgas auf Barythydrat und Strontianhydrat.

(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

II. Einwirkung von Chlor auf Strontianhydrat mit verschiedenem Wassergehalte.

1) Strontiankrystalle wurden bei gelindem Feuer so weit entwässert, dass der erhaltene Rückstand die Zusammensetzung SrO 70.22; $SrCO_3$ 15,22; H_2O 14.56 pCt. hatte, woraus sich die Formel $SrO_2H_2 + 0.19\ H_2O$ berechnet. Als das erhaltene Produkt der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wurde, erfolgte eine Gewichtszunahme von nur 0.68 pCt. Weitere Einwirkung des Gases vermochte keine Gewichtsvermehrung hervorzurufen.

Wir sehen also, dass auch hier trockenes Stontiumhydroxyd SrO_2H_2 von trockenem Chlorgase nicht afficirt wird.

2) Strontiankrystalle wurden so weit entwässert, dass der Rückstand die Zusammensetzung SrO_2H_2 + etwa $5H_2O$ hatte. Dasselbe wurde der Einwirkung des Chlorgases unterworfen, jedoch nur kürzere Zeit; nach etwa einer halben Stunde wurde das Ueberleiten des Gases unterbrochen. Es erfolgte eine Gewichtszunahme von 19.56 pCt.

100 Th. des erhaltenen Produktes sollen hiernach enthalten 16.36 pCt. Chlor.

Die Bestimmung des activen Chlors ergab 5.74 pCt.; das wirksame Chlor beträgt also 35.08 pCt. von der Gesammtmenge des aufgenommenen Chlors.

Die Bestimmung des als unterchlorige Säure und Chlormetall vorhandenen Chlors ergab 14.99 pCt.

Daraus ergiebt sich:

Chlor als Chlormetall und unterchlorige Säure	14.99	pCt.
Davon ab wirksames Chlor	5.74	-
bleibt	9.25	pCt.
+ $\frac{1}{5}$ davon berechnet als Chlorsäure . . .	1.85	-
Chlor als Chlorsäure und Chlormetall . . .	11.10	pCt.
Dazu wirksames Chlor	5.74	-
Gesammtchlor . . .	16.84	pCt.

(Gefunden: directe Zunahme 16.36 pCt.)

Ueber dasselbe Strontianhydrat wurde längere Zeit Chlorgas geleitet. Es erfolgte eine Zunahme von 25.97 pCt.

100 Theile des erhaltenen Produktes sollen demnach enthalten 20.61 pCt. Chlor.

Die Bestimmung des activen Chlors ergab 4.10 pCt., demnach 19.97 pCt. von der Gesammtchlormenge.

Aus den letzten zwei Versuchen scheint sich zu ergeben, dass in der That anfangs ein unterchlorigsaures Salz gebildet wird, welches sich aber später in chlorsaures Salz und Chlormetall umsetzt; denn während beim Versuch, wo das Chlor kürzere Zeit eingewirkt hat, die Menge des activen Chlors 35.08 pCt. vom aufgenommenen betrug, ergab sich bei längerem Ueberleiten des Gases (jedoch nicht im Ueberschusse, denn das erhaltene Produkt reagirte noch alkalisch) nur 19.97 pCt. wirksames Chlor von der Gesammtchlormenge.

3) Reine, kohlensäurefreie Strontiankrystalle, $SrO_2H_2 + 8H_2O$, wurden mit Chlorgas behandelt. Es erfolgte, unter Feuchtwerden der Masse (mit dem Liebig'schen Rohr war bei allen Versuchen ein gewogenes Chlorcalciumrohr verbunden), eine Gewichtszunahme von 26.18 pCt. An den Wandungen des Liebig'schen Rohres wurde die Bildung von nadelförmigen Krystallen (Strontiumchlorid?) beobachtet.

100 Th. des erhaltenen Produktes sollen demnach enthalten: Chlor 20.74 pCt. und Strontian 30.89 pCt.

Soll nun 1 Mol. SrO 2 Atome Chlor (wie beim Baryt) aufnehmen, so müssten den vorhandenen 30.89 pCt. SrO 21.17 pCt. Chlor entsprechen (gefunden: directe Zunahme 20.74 pCt.); es ist also fast alles Strontiumoxyd mit Chlor gesättigt. Das Produkt reagirte auch nur schwach alkalisch und bleichte Indigolösung kaum.

Analyse des Produktes. Die Bestimmung des wirksamen Chlors ergab durch Titriren mit arseniger Säure 1.001 pCt., durch Titriren mit unterschwefligsaurem Natrium 0.994 pCt.; im Mittel also 0.997 pCt.

Die Bestimmung des als unterchlorige Säure und Chlormetall vorhandenen Chlors ergab 17.28 pCt. Chlor.

Die Bestimmung der Gesammtchlormenge ergab 20.78 pCt. Chlor.

Eine Bestimmung des Strontians ergab 30.82 pCt. SrO.

In 100 Th. sind also enthalten:

Strontian 30.82; Clor 20.78; Wasser 48.40 pCt.

Wir haben also:

Chlor als Chlormetall und unterchlorige Säure	17.280 pCt.
Davon ab wirksames Chlor	0.997 -
Bleibt Chlor als Chlormetall	16.283 pCt.
Dazu $\frac{1}{5}$ davon berechnet als Chlorsäure . .	3.256 -
Chlor als Chlorsäure und Chlormetall . . .	19.539 pCt.
Dazu wirksames Chlor	0.997 -
Im Ganzen	20.536 pCt.

Gefunden 20.78 pCt. Chlor.

Oder:

Chlor im Ganzen	20.780 pCt.
Davon ab Chlor als unterchlorige Säure (wirksames Chlor)	0.997 -
Bleibt	19.783 pCt.
Davon ab $\frac{1}{6}$ als Chlorsäure	3.297 -
Bleibt	16.486 pCt.
Dazu wirksames Chlor	0.997 -
Chlor als Chlormetall und unterchlorige Säure	17.483 pCt.

Gefunden 17.28 pCt. Chlor.

Die Einwirkung des Chlorgases auf Strontianhydrat ist also genau dieselbe wie auf das Barythydrat. Die Endreaction der Zersetzung der Strontiankrystalle durch das Chlorgas kann auch hier durch die Gleichung

$$6(SrO_2H_2 + 8H_2O) + 12Cl = Sr(ClO_3)_2 + 5SrCl_2, 6H_2O + 24H_2O$$

veranschaulicht werden.

Bei Gelegenheit dieser Versuche wurden auch einige Versuche über die Einwirkung des Broms auf Kalkhydrat angestellt, welche aber, wegen Mangel an Zeit, nicht zum Schluss kamen. Die gewonnenen Resultate lauten dahin, dass alles vom Kalkhydrat aufgenommene Brom sich im activen Zustande befindet, und das erhaltene braunrothe Produkt nicht so leicht zersetzbar ist, wie es in Gmelin-Kraut's Handbuch angegeben ist. Der erhaltene Bromkalk konnte 20 Minuten lang in wässeriger Lösung gekocht werden, ohne dass eine erhebliche Abnahme an wirksamem Brom stattfinden sollte.

Wevelinghoven, den 13. März 1879.

137. Max Gruber: Ueber die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure.

[Der kais. Akademie d. Wissenschaften vorgelegt am 9. Januar.]
(Im Auszuge mitgetheilt vom Verfasser.)
(Eingegangen am 17. März; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, Nitroprodukte der Protocatechusäure, die bisher noch unbekannt sind, darzustellen, habe ich Salpetrigsäureanhydrid auf Protocatechusäure einwirken lassen. Es vollzog sich dabei aber eine viel tiefer gehende Reaction.

Die Protocatechusäure wurde in Aether gelöst (Portionen von 20—30 g in 200 ccm) und in die Lösung Salpetrigsäureanhydrid, das aus arseniger Säure und Salpetersäure von spec. Gew. 1.30 erzeugt wurde, eingeleitet. Die Einwirkung wurde durch Einstellen der Lösung in Eis gemässigt. Die Flüssigkeit färbt sich tiefdunkelroth und es entweicht ein farbloses Gas, das sich an der Luft röthet, ein Gemenge von Stickoxyd und Kohlensäure. Nach zwei Stunden wurde die Einleitung beendigt und der Aether sogleich mit eiskaltem Wasser einmal ausgeschüttelt. Das Wasser färbt sich dabei roth und enthält nun mehrere Reactionsprodukte vollständig. Die wässerige Ausschüttelung und die ätherische Lösung wurden gesondert untersucht.

Die erstere wurde alsbald mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Es entweichen Kohlensäure und rothe Dämpfe in Masse, wobei sich die Flüssigkeit mehr und mehr entfärbt, bis bei Eintritt der Neutralität die Farbe in ein tiefes Purpurroth umschlägt. Schon vor der völligen Neutralisation scheidet sich ein schwerer, weisser, pulverig-krystallinischer Niederschlag ab, der, wenn nicht völlig neutralisirt wird, nach dem Auswaschen mit Wasser schneeweis und ganz rein ist. Ich bezeichne ihn vorläufig mit a.

Die Filtrate von diesem Niederschlage wurden neutralisirt. Bei mehrstündigem Stehen erfüllen sie sich mit metallisch glänzenden, gelben, sehr leichten Flitterchen, deren Menge durch Concentriren der Laugen noch etwas zunimmt. Getrocknet hat diese Substanz ein völlig metallisches Ansehen, an Musivgold erinnernd. Die Flitterchen verfilzen sich so innig, dass man sie nach dem Trocknen in zusammenhängenden Krusten und Häuten vom Filter nehmen kann, b.

Die Mutterlauge, die beim weiteren Eindampfen keine Krystalle mehr absetzt, wird mit Chlorbarium gefällt. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt und einem organischen Barytsalze, dessen Säure durch die Analyse der freien Säure und des daraus erhaltenen Barytsalzes als Oxalsäure erkannt wurde.

Das Filtrat vom Barytniederschlage enthielt nun noch salpetersauren und salpetrigsauren Baryt, den Ueberschuss des zugesetzten Chlorbariums, Chlornatriums und jenen Nitrokörper, der bei der Neu-

tralisation die Purpurfärbung bedingt, seiner geringen Menge wegen jedoch nicht isolirbar war.

Die ätherische Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Dabei scheidet sich zunächst eine gelbliche, krystallinische Masse von Nitroverbindungen c ab, zu der sich grössere, röthlich gelbe Krystalle gesellen.

Bei fortschreitender Concentration setzt sich ein geringer Rest der Masse c und eine grosse Menge jener grösseren Platten und Säulen ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Sie zeigten alle Eigenschaften der Pikrinsäure und wurden auch durch die Stickstoffbestimmung und eine Analyse des charakteristischen Kalisalzes sicher als solche erkannt.

In den Mutterlaugen von der Pikrinsäure, in der sich Gasentwickelung und erneute Bildung von Oxalsäure einstellt, waren nur noch geringe Mengen eines Nitrokörpers enthalten, der ebenfalls mit Kali eine prachtvolle Purpurfarbe zeigte und höchst wahrscheinlich identisch mit dem in der wässerigen Ausschüttelung enthaltenen ist, und welcher vielleicht das von Benedict[1]) dargestellte Mononitrobrenzcatechin ist, mit dem es die Reaction mit Kalilauge und die Leichtlöslichkeit in Wasser theilt.

Das Interessanteste der erhaltenen Produkte ist der mit a bezeichnete Niederschlag.

Es ist ein in Wasser beinahe unlösliches Natronsalz, stickstofffrei und nicht mehr aromatisch; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit caramelartigem Geruch. Schon bei 100° beginnt es sich zu zersetzen und muss daher über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet werden.

Bei der Analyse gab das reine Salz folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	18.20	18.38	18.27	—	—	—
H	3.40	3.19	3.10	—	—	—
Na	—	—	—	17.41	17.42	17.49.

Die freie Säure lässt sich aus diesem Salze nicht darstellen, indem sie bei dem Versuche der Zerlegung des Salzes durch eine stärkere Säure unter Kohlensäureabspaltung zerfällt. Auch ein anderes Salz konnte nicht erhalten werden, da bei der Neutralisation der wässerigen Ausschüttelung mit kohlensaurem Kali kein Niederschlag entsteht und andere Metallsalze oder Hydrate wegen der Anwesenheit der Oxalsäure in der wässerigen Lösung nicht anwendbar sind. Auch ein anderes Natronsalz ist nicht zu gewinnen, da das, wie sich zeigte,

---

[1]) Diese Berichte XI, 362.

saure Salz in überschüssiger Natronlauge unlöslich ist. Es bleibt also zur Aufklärung der Constitution dieser neuen Säure nur ein Weg, nämlich das Studium der merkwürdigen Zersetzung, die das Salz durch Erhitzen für sich oder durch Erwärmen mit Wasser erleidet.

Uebergiesst man nämlich das Natronsalz mit Wasser und erwärmt gelinde, so beginnt bei etwa 60° reichliche Kohlensäureentwickelung und das Natronsalz einer neuen Säure geht in Lösung.

Dieselbe Umsetzung erfolgt beim Erhitzen des Salzes für sich über 100°. Um sie aber vollständig zu machen, muss längere Zeit auf 200° erhitzt werden. Es entweichen Kohlensäure und Wasser, und der Rückstand löst sich dann leicht in Wasser.

Die Lösung wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Bleiniederschlag gewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim langsamen Verdunsten des Filtrates von Schwefelblei bei niederer Temperatur krystallisirt die Säure in spröden, glänzenden Säulchen und sternförmig gruppirten Nadeln, welche, einmal trocken, bei 100° unverändert bleiben. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Ihre Analyse gab folgende Procentzahlen:

	I.	II.	III.
C	29.54	29.67	30.04
H	3.42	3.38	3.45.

Bei 155° C. schmelzen die Krystalle unter Kohlensäureentwickelung, und es tritt ein eigenthümlicher, an Rosinen erinnernder Geruch auf. Bei 180° wird die Entwickelung des Gases stürmisch, hört aber bald auf. Die rückständige, zähe, schwach gelbliche Flüssigkeit erstarrt sehr langsam, oft erst nach mehreren Tagen. Getrocknet ist dann das Produkt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das bei 175° schmilzt, in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen damit langsam gelöst wird, wobei das Wasser saure Reaction annimmt. In Kalilauge löst es sich leicht beim Erwärmen. Dieselbe wird dabei neutralisirt.

Bei der Verbrennung wurden folgende Procentzahlen erhalten:

C 40.98 H 3.74.

Nach allen Eigenschaften und nach der Zusammensetzung ist diese Substanz also Glycolid, $C_4H_4O_4$,

C 41.37 H 3.44;

die Säure, aus der es entsteht Tartronsäure, $C_3H_4O_5$, welche

	verlangt	gefunden im Mittel [1])
C	30.00	29.75
H	3.33	3.41.

[1]) Alkohol scheint kein indifferentes Lösungsmittel für Tartronsäure zu sein, auch scheint sie das Concentriren ihrer Lösungen bei höherer Temperatur nicht zu

Auch die aus letzterer Säure erhaltenen Salze bestätigen diese Zusammensetzung. Es wurde eine grössere Zahl derselben dargestellt.

Neutrales Barytsalz, erhalten durch Absättigen der freien Säure mit der berechneten Menge kohlensauren Baryts oder durch Fällen des Ammonsalzes mit Chlorbarium. Ein schweres, krystallinisches Pulver mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

$C_3H_2BaO_5 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
3.40	3.25	3.13.

	$C_3H_2BaO_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	14.12	14.39	—	—	—
H	0.78	0.84	—	—	—
Ba	53.72	—	53.71	53.55	53.77.

Dasselbe Salz mit 1 Molekül Krystallwasser wurde direct aus der Lösung des ursprünglichen Natronsalzes in Salpetersäure durch Fällen mit Barytwasser als voluminöses, weisses, amorphes Pulver erhalten.

	$C_3H_2BaO_5 + H_2O$	Gefunden
C	13.18	13.33
H	1.46	1.40
Ba	50.18	49.90
H_2O	6.59	6.48.

Bemerkenswerth ist, dass ein saures Barytsalz nur schwer zu erhalten ist, da beim Vermischen dafür berechneter Mengen kohlensauren Baryts und freier Säure sich fasst ausschliesslich neutrales Salz bildet und freie Tartronsäure in Lösung bleibt.

Cadmiumsalz. Ein weisses, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

	$C_3H_2CdO_5$	Gefunden I.	II.	III.
C	15.65	15.78	15.84	—
H	0.86	0.98	0.92	—
Cd	48.69	—	—	48.33.

Basisches Bleisalz. Krystallinischer, schwerer, weisser Niederschlag.

	$C_3Hpb_3O_5 + H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	4.04	3.61	3.82.

vertragen. Wurde nämlich das Bleisalz der Tartronsäure in Alkohol, statt in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, so zeigte die Säure durchaus nicht die oben beschriebenen Eigenschaften. Sie krystallisirte nur schwierig, zersetzte sich schon bei 100° und hatte überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit der „Gummisäure", die Reichhardt (Ann. Chem. Pharm. 127, 297) bei der Zersetzung des Traubenzuckers mit Fehling-scher Lösung erhalten haben wollte und die Claus (Ann. Chem. Pharm. 147, 114) als unreine Tartonsäure erkannt hat.

	$C_2Hpb_3O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	8.42	8.35	—
H	0.23	0.33	—
Pb	72.63	72.89	72.91.

Ebenso wurde ein neutrales Natronsalz, Kalksalz und Silbersalz dargestellt und analysirt.

Ueber den Zusammenhang, in dem das ursprüngliche Natronsalz zur Tartronsäure steht, geben die quantitativen Verhältnisse bei der Umsetzung Aufschluss. Die Menge der entweichenden Kohlensäure betrug beim Erwärmen des Salzes mit Wasser in Procenten:

CO_2 16.40 16.78.

Ebenso gab die Substanz beim Erhitzen für sich auf 200° C. ab:

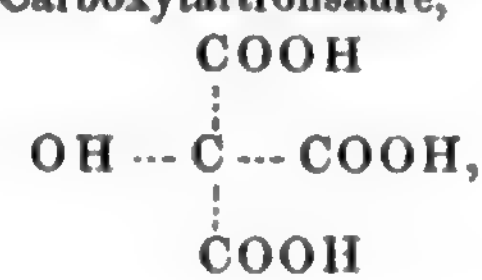
CO_2 16.22 pCt.

H_2O 21.48 pCt. 21.15 pCt. 21.29 pCt. 21.25 pCt.

Der Rückstand ist reines, neutrales tartronsaures Natron, wie die folgende Analyse zeigt:

	$C_3H_2Na_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	21.95	22.80	—
H	1.22	1.23	—
Na	28.04	—	27.81.

Aus allen diesen Zahen ergiebt sich, im Vereine mit den für die Zusammensetzung des ursprünglichen Natronsalzes Gefundenen, dass die Säure des letzteren Carboxytartronsäure,

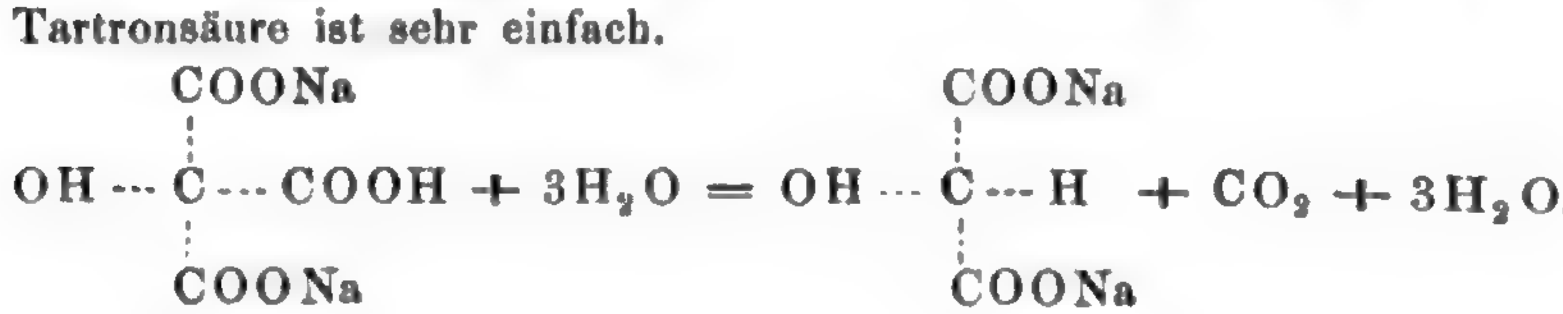


ist.

Das Natronsalz ist ein saueres Salz derselben.

	$C_4H_3Na_3O_7 + 3H_2O$	Gefunden im Mittel
C	18.32	18.28
H	3.05	3.23
Na	17.55	17.44
O	61.08	—
H_2O [1])	20.61	21.29.

Die Gleichung für die Umwandlung in das lösliche Salz der Tartronsäure ist sehr einfach.



[1]) Zugleich mit der Kohlensäure beim Erhitzen des Salzes auf 200° C. bestimmt.

Diese verlangt für die Menge der entwickelten Kohlensäure ein Gewicht von 16.79 pCt. der angewandten Substanz. Gefunden wurde im Mittel 16.59 pCt.

Die Carboxytartronsäure ist beachtenswerth als ein der Fettreihe angehöriger Abkömmling einer aromatischen Substanz mit einem Kerne von 4 Kohlenstoffatomen; vermöge ihres hohen Sauerstoffgehaltes von 68.29 pCt. für die freie Säure, ebenso wegen der Unlöslichkeit ihres Natronsalzes. Ebenso merkwürdig ist das Entstehen dieses so labilen Körpers bei einer so tiefgreifenden Reaction, als welche sich die Einwirkung des Salpetrigsäureanhydrids auf Protocatechusäure darstellt[1]).

Eine sehr merkwürdige Substanz ist der Körper b.

Leider wurde er in so geringer Menge erhalten, dass seine ausreichende Untersuchung nicht möglich war. Wie schon gesagt, zeigt er starken Metallglanz und eine messinggelbe Farbe. Unter dem Mikroskop stellt er grünlichgelbe, durchsichtige Tafeln ohne metallisches Ansehen dar. Erhitzt, verpufft er heftig und hinterlässt kohlensaures Natron. Er ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Die Lösung ist grünlich braun.

Auf 150° C. erhitzt, verliert die Verbindung ihr Krystallwasser.

	$C_6Na_2N_2O_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	11.61	11.80
	$C_6Na_2N_2O_8$	
C	26.27	26.25
H	—	Spuren
Na	16.78	16.52
N	10.22	10.69
O	46.73	—.

Wie man sieht, wäre das die Formel eines Dinitrodioxychinonnatriums. Die freie Säure ist ungemein zersetzlich, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Sie stellt grünlichgelbe, lange Nadeln dar. Wie gesagt, hatte ich so wenig Substanz zur Verfügung, dass ich keine weitere Untersuchung über die Natur dieses merkwürdigen Körpers anstellen konnte.

Die aus Aether krystallisirte, gelbliche Masse c wurde zunächst durch Auslesen von den beigemengten, grösseren Krystallen der Pikrinsäure möglichst befreit, dann in heissem Alkohol gelöst. Es zeigte

[1]) Ueber das Natronsalz der Carboxytartronsäure habe ich in einer vorläufigen Mittheilung an die kais. Akademie am 28. Februar 1878 bereits berichtet. Nach den bis dahin ermittelten Thatsachen hielt ich die Säure für Dicarboxyweinsäure, $C_6H_6O_{10}$, und die daraus entstandene Säure für Monocarboxyweinsäure, $C_5H_6O_8$, mit welcher Annahme die für das Natronsalz und für die zweite Säure gefundenen Zahlen sehr gut stimmten. Die Untersuchung der Salze der Tartronsäure führte dann zur richtigen Interpretation.

sich, dass sie hauptsächlich aus zwei Körpern bestand, die sich durch ihre Löslichkeit unterschieden. Es gelang leicht, zunächst den einen, in kaltem Alkohol sehr schwer löslichen Nitrokörper in reinem Zustande zu gewinnen. Es sind dünne, scheinbar rectanguläre, schwach gelbliche Tafeln und Blättchen, die durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, ihren Schmelzpunkt (114°), ihr Verhalten beim hohen Erhitzen, die Analyse, sowie durch die Darstellung und Analyse des höchst charakteristischen Barytsalzes sicher als α-Dinitrophenol erkannt wurden.

Schwieriger war die Reindarstellung jenes Körpers, der in dem in kaltem Alkohol leichter löslichen Antheile der Masse c enthalten war, namentlich desshalb, weil seine Quantität sehr klein war. Durch fractionirte Fällung aus alkoholischer Lösung mit Wasser gelang seine Reinigung nur allmälig und unvollständig. Besseren Erfolg gab wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol, in welchem diese Verbindung leicht löslich ist, während sie sich beim Erkalten quantitativ ausscheidet. So erhalten, besteht dieselbe aus compacten, gelblichen Kryställchen, die sich leicht in heissem Wasser, kaltem und heissem Alkohol und Aether lösen. Aus der wässerigen Lösung scheiden sie sich in weissen, wolligen Nadeln aus. Sie schmelzen scharf bei 178° C. Die Analyse ergab:

			$C_6H_3(OH)(NO_2)COOH$	
C	45.96	42.27	—	45.90
H	2.73	2.85	—	2.73
N	—	—	7.98	7.65.

Das in Wasser sehr schwer lösliche, tiefrothe Barytsalz, verliert bei 200° erst sein Krystallwassr und wird dabei dunkelbraunroth, mit grünlichem Metallglanz.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

$C_6H_3(NO_2)\left<\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right>Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	5.39	5.70.

$C_6H_3(NO_2)\left<\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right>Ba$		Gefunden	
Ba	43.08	42.84	43.18.

Wie man sieht, führen diese Zahlen zur Formel einer Mononitrooxybenzoësäure. Die neue ist verschieden von allen besser gekannten Säuren dieser Zusammensetzung. Nur Griess[1]) erwähnt, aus Nitroamidodracylsäure durch Kochen mit Kalilauge eine Nitrooxydracylsäure erhalten zu haben, welche vielleicht mit der von mir dargestellten identisch ist. Er giebt aber nichts an, als den Schmelzpunkt zu 185° und beschreibt sie als weisse, wollige Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

[1]) Diese Berichte V, 855.

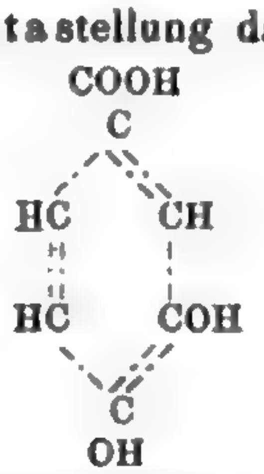
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielt ich die salzsaure Amidooxybenzoësäure in feinen, sternförmig gestellten Nadeln, die sich beim Trocknen schwach violett färben, und aus dieser die schwefelsaure Verbindung in mikroskopischen Nädelchen, die in Wasser und Alkohol nicht sehr leicht löslich sind. Ob meine Nitrooxybenzoësäure ein Derivat der Meta- oder Paraoxybenzoësäure ist, vermochte ich nicht direct zu entscheiden.

Die Reaction des Salpetrigsäureanhydrids auf Protocatechusäure ist, wie man sieht, eine sehr complicirte. Ich stelle hier alle erhaltenen Produkte und die Mengen, in denen sie aus 100 Theilen Protocatechusäure erhalten wurden, zusammen:

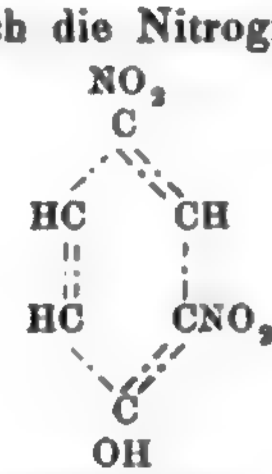
Oxalsäure	16.66 pCt.
Carboxytartronsäure .	10.50 - [1])
Das hypothetische . .	
Dinitrodioxychinon . .	0.60 - [1])
Trinitrophenol . . .	4.00 -
α-Dinitrophenol . . .	3.50 -
Nitrooxybenzoësäure .	1.00 - .

Betrachten wir die erhaltenen Nitroprodukte, so sehen wir die merkwürdige Thatsache, dass mit Ausnahme der geringen Menge jenes zweifelhaften Dinitrodioxychinons und jenen Spuren Benzcatechin, die vielleicht als Mononitrobrenzcatechin einer weiteren Zersetzung entgangen sind, nur Nitroprodukte erhalten wurden, die nur noch eine Hydroxylgruppe enthalten. Die zwei Hydroxyle der Protocatechusäure müssen also ungleich fest gebunden sein; ja, das eine scheint lockerer gebunden, als die Carboxylgruppe, da eine Nitrooxybenzoësäure erhalten werden konnte.

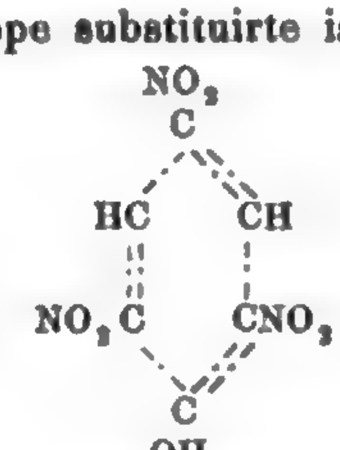
Auch darüber scheinen die Produckte Aufschluss zu geben, welches der Hydroxyle das lockerer gebundene ist. α-Dinitrophenol hat die Stellung 1 : 2 : 4 [2]), Pikrinsäure 1 : 2 : 4 : 6, d. h. beide haben dieselbe Stellung der substituirten Wasserstoffe wie die Protocatechusäure, und ein Blick auf die Constitutionsformeln lehrt, dass das Hydroxyl in der Metastellung das durch die Nitrogruppe substituirte ist.



Protocatechusäure



α-Dinitrophenol



Pikrinsäure.

---

[1]) Aus dem Natronsalze berechnet.

[2]) H. Salkowsky. Diese Berichte VII, 872. Mit 1 ist das Hydroxyl bezeichnet.

Man darf wohl mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass auch bei der Bildung der Nitrooxybenzoësäure die Substitution der Nitrogruppe am selben Orte stattgefunden habe, und dass also meine Nitrooxybenzoësäure eine Metanitroparaoxybenzoësäure sei.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

---

138. C. Wurster: Ueber die Methylderivate des Paraphenylendiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Reductionsprodukt des Nitrosodimethylanilins wurde zuerst von Schraube[1]) untersucht und als Phenylendimethyldiamin beschrieben. Gleichzeitig stellte Weber[2]) das Paraamidodimethylanilin aus dem Nitrodimethylanilin dar, welches aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Phenylendimethyldiamin identisch ist. Wenn das in mancher Beziehung interessante Dimethylparaphenylendiamin, welches mit Leichtigkeit in beliebiger Menge zu beschaffen ist bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde, so liegt der Grund hiervon wohl haupsächlich an den wenig erquicklichen Eigenschaften, welche diesem Körper von den Entdeckern zugeschrieben worden sind. Schraube sagt hierüber: „Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt eine durchsichtige, feste Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Structur zurück, welche sehr bald sich zu zersetzen beginnt, wobei sie trübe wird und eine schwärzliche Färbung annimmt.“

Weber's Angaben sind noch weniger Vertrauen erweckend; er schreibt: „Durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Natronlauge, Schütteln mit Aether u. s. w. wurde die Base als Oel erhalten. Destillirt, geht sie nahezu unverändert über und zwar zunächst als klare, farblose Flüssigkeit; diese bräunt sich indessen sehr rasch und wird zu einer schmierigen, dickflüssigen Masse. Unter diesen Umständen hat die Reindarstellung der Base ihre Schwierigkeiten, wie denn auch die Verbrennung nur annähernd zur Formel

$$C_6H_4NH_2N(CH_3)_2$$

stimmende Werthe lieferte.

In jüngster Zeit[3]) ist das Dimethylparaphenylendiamin oder ein naher Abkömmling desselben auch für die Farbentechnik nutzbar gemacht worden.

---

[1]) Schraube, diese Berichte VIII, 619.
[2]) Weber, diese Berichte VIII, 715 und X, 761.
[3]) Badische Anilin und Sodafabrik. Diese Berichte XI, 1705.

Da Prof. Baeyer wünschte, dass die Untersuchung über das Dimethylparaphenylendiamin fortgesetzt würde, so stellte ich Versuche zur rationellen Darstellung der Base an. Durch eine kleine Abänderung des früher angewandten Verfahrens gelang es mir leicht, das Reductionsprodukt des Nitrosodimethylanilins in grösserer Menge in völlig reinem Zustande und dann mit wesentlich andern Eigenschaften als den von Schraube und Weber angegebenen zu erhalten.

Das als Ausgangsmaterial dienende Nitrosodimethylanilin wird erhalten durch Lösen von 200 g Dimethylanilin des Handels in 500 g Salzsäure, die mit 1000 g Wasser verdünnt sind. Zu dieser Lösung wird langsam unter Umschütteln und guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsaures Natron, in möglichst wenig Wasser gelöst, gebracht. Der entstandene gelbe Niederschlag von salzsaurem Nitrosodimethylanilin wird gut abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol ausgewaschen und zwischen Tuch abgepresst. Etwa vorhandenes Monomethylanilin ist zum grössten Theil als Nitrosamin in der Mutterlauge enthalten. Zur Reduction wird granulirtes Zinn mit Salzsäure übergossen, das grob gepulverte Nitrososalz langsam eingetragen und Anfangs in mässiger Wärme reducirt. Späterhin muss, um das Zinndoppelsalz in Lösung zu erhalten, etwas stärker erwärmt werden. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene Flüssigkeit kann nun direct in Natronlauge eingegossen werden, zweckmässiger lässt man das in Salzsäure und in Wasser schwer lösliche Zinndoppelsalz gestört krystallisiren und filtrirt von der zinnhaltigen Mutterlauge ab. Durch Sättigen der Mutterlauge mit gasförmige Salzsäure scheidet sich nach einiger Zeit noch mehr des Doppelsalzes in oft sehr schönen ausgebildeten, messbaren Krystallen ab.

Das feinvertheilte Zinndoppelsalz wird zur Gewinnung der freien Base direkt durch Natronlauge zersetzt, indem man dasselbe mit Natronlauge übergiesst oder noch besser in Natronlauge einträgt. Trifft man die richtigen Bedingungen, so löst sich alles Zinn in der alkalischen Flüssigkeit auf, die Base schwimmt als bräunliches Oel auf der warmen Lauge und kann so oder unter Zusatz von Benzol abgehoben, getrocknet und destillirt werden. Häufig jedoch umhüllt die ausgeschiedene Base einen Theil der Zinnverbindungen und bildet mit diesen dicke, zähe Kittklumpen, welche zu Boden fallen. Es bleibt dann nichts übrig als die ganze Masse wiederholt mit Aether auszuschütteln. Man kann auch die Flüssigkeit von den Klumpen abgiessen und für sich ausschütteln. Der Kitt wird auf einem Filter mit warmen Wasser behandelt, die Base löst sich auf, die Klumpen zerfallen. Aus der wässerigen Lösung wird die Base durch concentrirte Natronlauge abgeschieden und mit Benzol oder Aether extrahirt.

Wird die freie Base oder die Lösung derselben in Benzol und Aether sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet, so steigt nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel bei der Destillation das Thermometer rasch auf 250° und es destillirt bei 250—257° ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches zuweilen schon im Kühlrohr, jedenfalls beim Abkühlen oder beim Hineinbringen einer Spur festen Dimethylparaphenylendiamins erstarrt, wobei sich einzelne Spiesse bilden, die sich von einer Gefässwand bis zur gegenüberliegenden ziehen. Das Rohprodukt giebt an Papier noch geringe Mengen eines flüssigen Körpers ab; ist dieser durch wiederholtes Abpressen entfernt und die wieder geschmolzene Base erstarrt, so verändert sich dieselbe auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure nur äusserlich. Rein weiss erhält man die Base durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroin. Am besten gelangt man zum Ziele durch Auflösen des gut abgepressten Körpers in wenig warmem Benzol und langsamen Zusetzen von warmen Ligroin. Ein Theil der Verbindung fällt ölförmig aus und reisst alle färbenden Bestandtheile mit nieder. Auf weitern Zusatz von kaltem Ligroin und einem Krystall der Base krystallisirt dieselbe in weissen, asbestähnlichen, langen Nadeln aus. Behandelt man das so erhaltene Produkt mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge warmen Ligroins, so wird beim Erkalten der Flüssigkeit eine absolut reine Verbindung erhalten, welche sich auch bei wochenlangem Liegen im Laboratorium, nur von einem Trichter bedeckt, nicht färbte. In unreinem Zustande nahmen die Krystalle nach einigen Wochen eine schwach röthliche oder violette Färbung an. Die flüssige, nicht erstarrte Base wird durch die Luft rasch verändert und schmierig. Besser halten sich die Krystalle unter Ligroin. Aus 100 g Dimethylanilin wurden in der Regel 50—60 g reine Base erhalten.

Die Analyse der einmal aus Ligroin umkrystallisirten Base ergab folgende Zahlen:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\N(CH_3)_2.\end{array}\right.$$

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$	Gefunden
C	70.59	70.83
H	8.82	9.12.
N	20.58	20.67.

Das rohe Dimethylparaphenylendiamin schmilzt bei 38—39°, durch mehrfaches Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt bis auf 41°. Die reine Base siedet ganz unzersetzt bei 257° (Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf). Das Destillat ist Anfangs farblos, da die Luft jedoch auf die warme, flüssige Base rasch gelbfärbend einwirkt, so ist es zweckmässig, die Destillation in einem Wasserstoffstrom vorzunehmen.

Die Base bildet, aus warm gesättigten Lösungen erhalten, lange, weisse Nadeln, beim Verdunsten der Lösung in Ligroin erhält man dicke, kurze Prismen mit ausgebildeter Basis. Die geschmolzene und stark erhitzte Base, obwohl von ausserordentlicher Krystallisationsfähigkeit zeigt leicht Ueberschmelzungserscheinungen. Es ist deshalb vortheilhaft sowohl beim Umkrystallisiren, als auch zur flüssigen Base, immer einen Krystall hinzuzusetzen. Dieser bewirkt in allen Fällen rasches Erstarren.

Die Base ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. etwas weniger in Aether, schwerer in Ligroin. Mit Wasserdämpfen geht dieselbe in geringer, jedoch deutlich nachweissbarer Menge über.

Die Salze des Dimethylparaphenylendiamins sind in Wasser leicht löslich und wurden schon früher theilweise beschrieben und analysirt. Das schwefelsaure Salz wurde aus der heissgesättigten, wässerigen Lösung häufig in schönen, weissen Blättchen erhalten.

Acetyldimethylparaphenylendiamin.

Essigsäureanhydrid wirkt heftig auf die freie Base ein; aber auch durch Kochen mit Eisessig bildet sich das Acetylderivat.

50 g der Base, 100 g Eisessig wurden am Rückflusskühler gekocht und von Zeit zu Zeit eine Probe genommen, dieselbe über freier Flamme so lange abdestillirt, bis aller Eisessig vertrieben und die schweren Dämpfe der Base oder des Acetylderivats erschienen. Nach 3stündigem Kochen erstarrte der Rückstand der so erhaltenen Probe beim Abkühlen vollständig. Es wurde nun der Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Nachdem der Eisessig entfernt war, stieg das Thermometer rasch bis nahe auf 360° und es destillirte ein schwach gefärbtes, nach Essigsäure riechendes Oel über, welches in der Kühlröhre erstarrte. Dasselbe schmolz bei 128°. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin, dann aus heissem Wasser, stieg der Schmelzpunkt auf 130°.

Die Acetverbindung siedet unter schwacher Zersetzung bei 355°, das destillirte Produkt färbt sich an der Luft dunkel, das Umkrystallisirte ist ganz luftbeständig.

Das Acetyldimethylparaphenylendiamin ist leicht löslich in kochendem, schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Erkalten der heiss gesättigten, wässerigen Lösung erstarrt der ganze Inhalt zu einer aus kleinen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen bestehenden Masse. Auch aus der Lösung in Benzol werden durch Zusatz von Ligroin die weissen, silberglänzenden Blättchen erhalten. Aus Alkohol entstehen grössere, flache, gezackte Nadeln. Die Analyse ergab:

$$C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N \begin{cases} H \\ C_2H_3O. \end{cases} \end{cases}$$

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden
N	15.74	15.85
H	7.86	8.05
C	67.41	66.56.

Die Lösungen des Dimethylparaphenylendiamins werden, wie schon Weber fand, durch verdünnte Oxydationsmittel prachtvoll roth gefärbt. Besonders schön wird die Färbung durch Zusatz einer verdünnten Lösung von Brom in Eisessig, Jod, Chlorkalk, Chromsäure, Eisenchlorid, salpetrige Säure. Die rothe Färbung verschwindet durch schweflige Säure, starke Mineralsäuren und Alkalien, erscheint aber beim Neutralisiren wieder. Es gelingt leicht, den rothen Farbstoff zu isoliren und bin ich mit der Untersuchung der Natur desselben zur Zeit noch beschäftigt.

Das Acetylderivat giebt eine rothviolette Färbung, jedoch nicht mit allen Reagentien wie die freie Base.

Tetramethylparaphenylendiamin.

Das Tetramethylparaphenylendiamin, sowie dessen Jodmethylderivate wurden schon vor längerer Zeit von Hofmann [1]) dargestellt aber kaum beschrieben.

Jodmethyl wirkt schon in der Kälte auf die dimethylirte Base ein. Es wurde diese mit Natronlauge und überschüssigem Jodmethyl einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, das Jodmethyl abdestillirt, der erstarrte Kolbeninhalt mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Produkt ist nicht einheitlicher Natur; die erste Krystallisation schmolz bei 160°, die folgende bei 187° und stieg dann die Temperatur bis auf 250°. Wie es die Analyse wahrscheinlich macht, lag ein Gemenge des Jodmethylats des Tri- und Tetramethylparaphenylendiamins vor.

$$C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2J \\ \quad \text{''} \\ NCH_3. \end{cases}$$

	Berechnet für $C_{10}H_{17}N_2J$	Gefunden bei 160° schmelzendes Produkt
N	9.59	9.65
J	43.49	42.16.

Das Jodmethylat des Tetramethylparaphenylendiamins wird leicht in reinem Zustande erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf die tetramethylirte Base. Bringt man diese mit überschüssigem Jodmethyl zusammen, so löst sie sich zuerst darin auf, bald erstarrt die ganze Masse; durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol oder wenig heissem Wasser werden weisse, silberglänzende Blättchen erhalten, die bei 270° noch nicht schmelzen.

---

[1]) Hofmann, Jahresberichte für 1868, S. 422.

Die Analyse ergab:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3J\\N(CH_3)_2.\end{matrix}\right.$$

	Berechnet für $C_{11}H_{19}N_2J$	Gefunden
N	9.15	9.26
J	41.50	41.33.

Da die Einwirkung des Jodmethyls die tetramethylirte Base weder glatt noch auf einfache Weise zu liefern schien, so versuchte ich deren Darstellung mit Hülfe von Methylalkohol und Salzsäure, nach welchem Verfahren, wie sich herausstellte, die erwartete Base ziemlich leicht und billig erhalten werden kann.

Erhitzt man je 10 g Dimethylparaphenylendiamin mit 8 g Salzsäure und 8 g Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 170 — 180° und steigt dann langsam bis auf 200°, so öffnen sich die Röhren unter geringem Druck und es entwickelt sich ein mit schwach blauer Flamme brennendes Gas. Ist man höher wie 200° gestiegen, so ist mehr Druck vorhanden, das Gas brennt mit grün gesäumter Flamme, beim alkalischmachen der dunkleren Flüssigkeit tritt ein intensiver Methylamingeruch auf. Der vereinigte Inhalt mehrerer Röhren wird mit Natronlauge versetzt; es scheidet sich ein grünlich gefärbtes Oel ab, welches bald erstarrt, und von der Mutterlauge durch Absaugen über Glaswolle getrennt, mit wenig Wasser ausgewaschen und abgepresst wird. In der mit Aether ausgeschüttelten Mutterlauge ist noch viel Base als Ammoniumverbindung vorhanden, dieselbe wurde nach E. Fischer's[1]) Methode als saures ferrocyanwasserstoffsaures Salz isolirt, daraus durch Behandeln mit Kupfersulfat, Barythydrat und Schwefelsäure die freie Ammoniumbase erhalten; diese gab beim Destilliren eine sehr reine, tetramethylirte Base.

Die rohe Base färbt sich noch an der Luft, dieselbe kann durch Destillation, Abpressen des Destillats und Umkrystallisiren aus Ligroin oder sehr verdünntem Alkohol gereinigt werden.

Die Analyse des destillirten und einmal aus Alkohol umkrystallisirten Produktes ergab:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2.\end{matrix}\right.$$

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2$	Gefunden
C	73.16	72.86
H	9.76	10.05
N	17.07	17.17.

Das Tetramethylparaphenylendiamin bildet glänzende, weisse oder schwach gelb gefärbte Blättchen die bei 51° schmelzen,

[1]) Liebig's Annalen, 190, 184.

(das Rohprodukt schmilzt bei 48—49°), es siedet ohne Zersetzung bei 260° (Thermometer ganz im Dampf) jeder Tropfen erstarrt sofort im Kühlrohr, welches fortwährend erwärmt werden muss. Die Base ist schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol; leicht löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform u. s. w. Die wässerige Lösung der Base färbt sich schon nach kurzem Stehen an der Luft tief violett blau. Die ätherische und die Ligroinlösung sind etwas beständiger. Die reine Base färbt sich an der Luft kaum, unreinere wird bald grau, wodurch sie ein silberähnliches Ansehen annimmt. Die Lösungen der Base, sowie diejenigen der Salze werden durch Oxydationsmittel intensiv blauviolett gefärbt; die Farbe verschwindet durch schweflige Säure, starke Mineralsäuren, langsam durch Natronlauge, wird jedoch durch kohlensaures Natron nicht verändert. Die Untersuchung des blauen Körpers habe ich in Angriff genommen.

Die Salze der Tetramethylbase sind in Wasser leicht löslich; dargestellt wurden das salzsaure, das schwefelsaure und das Platindoppelsalz, sämmtlich durch Fällen der concentrirten, wässerigen Lösung mit Alkoholäther.

Das salzsaure Tetramethylparaphenylendiamin bildet kleine, weisse Krystalle, die sich an der Luft röthlich färben.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{16}N_2, 2HCl$	Gefunden
Cl	29.95	29.76.

Das Platindoppelsalz, als gelbes Krystallpulver erhalten, löst sich in Wasser schon mit violetter Farbe auf, enthält also theilweise das Oxydationsprodukt.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2, 2HCl, PtCl_4$	Gefunden
Pt	34.23	33.32.

Das schwefelsaure Salz bildet schöne, perlmutterglänzende Blättchen und ist, wie die Analyse zeigt, ein saures Salz.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_{14}N_2, 2H_2SO_4$	bei 100° getrocknet	bei 110° getrocknet
S	17.78	16.94	17.29.

139. C. Wurster: Ueber das Nitrodimethylanilin.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als wahre Nitrosoverbindung geht das Nitrosodimethylanilin, wie Schraube[1]) zeigte, durch Einwirkung oxydirender Agentien mit Leichtigkeit in das Nitrodimethylanilin über. Weber[2]) er-

[1]) Schraube, diese Berichte VIII, 621.
[2]) Weber, diese Berichte VII, 714; X, 761.

hielt durch directes Nitriren des Dimethylanilins ein Mononitroderivat, welches er in Paraphenylendiamin überführte. Da nun nach Baeyer das Nitrosophenol zur Parareihe gehört, so müssten allem Anscheine nach die beiden Nitroprodukte von Schraube und Weber identisch sein. Ersterer giebt den Schmelzpunkt seines Derivates zu 169° [1]) an und glaubt, dass dasselbe mit Säuren krystallisirende Salze gebe, während Weber den Schmelzpunkt des direct erhaltenen Nitrodimethylanilins trotz vielfachen Umkrystallisirens nur auf 162—163° bringen konnte und nicht im Stande war, salzartige Verbindungen seines Körper zu erhalten. Schraube's Angaben in den Berichten sind in Kolbe's Lehrbuch [2]) übergegangen, während die, wie wir sehen werden, richtigeren Beobachtungen Weber's, nicht berücksichtigt worden sind. Ich habe nun alle betreffenden Versuche wiederholt und theile die Resultate hier in Kürze mit.

Die Oxydation des salzsauren Nitrosodimethylanilins durch übermangansaures Kali gelingt sehr leicht. Misslich ist jedoch das Ausschütteln mit Aether, da das Nitrodimethylanilin nur wenig löslich in Aether ist und deshalb häufig und mit sehr viel Aether ausgeschüttelt werden muss. Besser dürfte es sein, die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne zu bringen und mit warmem Benzol auszuziehen. Das einmal aus Alkohol umkrystallisirte Nitrodimethylanilin schmolz bei 159°; erst durch mehrfache Wiederholung dieser Operation stieg der Schmelzpunkt etwas über 160°. Das Nitrodimethylanilin löst sich leicht in conc. Salzsäure, auf Zusatz von ganz wenig Wasser entsteht ein dicker, gelber Niederschlag, der sich jedoch als freier Nitrokörper erwies. Zu der Lösung des Körpers in Salzsäure wurde überschüssige conc. Platinchloridlösung gesetzt, die Flüssigkeit blieb klar, ebenso nach Zusatz von viel absolutem Alkohol und Aether. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel krystallisirten aus der salzsauren Platinlösung dicke, gelbe Nadeln, die, mit Wasser gut abgewaschen, ohne Rückstand zu hinterlassen verbrannten und bei 160° schmolzen. Es erscheint demnach sehr wahrscheinlich, dass Weber's Ansicht die richtige ist und dass das Nitrodimethylanilin keine Salze bildet.

Die Angaben Weber's über die Darstellung des Nitrodimethylanilins kann ich durchaus bestätigen. Es entsteht sofort ein schön krystallisirtes, nahezu reines Produkt, welches bei 160° schmilzt und alle Eigenschaften des aus Nitrosodimethylanilin erhaltenen Kör-

[1]) Erst nach Beendigung dieser Untersuchung kam mir Schraube's Dissertation (Strassburg, März 1875) zu Gesicht. Schraube giebt dort S. 42 den Schmelzpunkt des Nitroproduktes zu 160° an, es scheint demnach die Angabe 169° in den Berichten auf einen Druckfehler zu beruhen.

[2]) Kolbe, Lehrbuch, III. Band, I. Abthl. S. 179.

pers zeigte. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol und Chloroform stieg der Schmelzpunkt auf 162°.

Ich reducirte das reine Nitrodimethylanilin von Weber mit Zinn und Salzsäure, goss vom überschüssigen Zinn ab, versetzte mit Natronlauge, schüttelte die Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus, trocknete das schwach gelb gefärbte, ätherische Extract mit Chlorcalcium und erhielt so beim Abdestilliren des Aethers ein gelb gefärbtes Oel. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen. Nachdem die letzten Antheile des Aethers verjagt waren, stieg das Thermometer rasch auf 255°, es ging das ganze Produkt vom ersten bis letzten Tropfen bei 257° über. Ein kleiner Krystall von Dimethylparaphenylendiamin, aus Nitrosodimethylanilin erhalten, in das gelbe Destillat gebracht, fing sofort zu wachsen an, nach einer Minute war fast das Ganze krystallinisch erstarrt und schmolz bei 38—39°. Später erstarrte das Destillat von selbst in der Kühlröhre und zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die wässerige Lösung der Base ergab mit Oxydationsmitteln die auch schon von Weber beobachteten, für das Dimethylparaphenylendiamin charakteristischen Farbentöne. Es ist demnach an der Identität dieser beiden Nitrodimethylaniline nicht zu zweifeln. Das Nitrodimethylanilin schmilzt bei 162° und bildet keine salzartigen Verbindungen.

Zur Darstellung des Dimethylparaphenylendiamins eignet sich das Nitrosoderivat am besten, hingegen ist zur Gewinnung des Nitroproduktes directes Nitriren nach Weber vorzuziehen.

---

140. R. Sendtner: Ueber die Einwirkung von Oxalsäureäthyläther auf Dimethylparaphenylendiamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Erwärmt man gleiche Moleküle von trockenem Oxaläther mit reinem, nach Wursters Angaben dargestellten Dimethylparaphenylendiamin, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt. Die Reaction wird beendet, indem man das Gemisch bis nahe zum Sieden erhitzt, wo die Einwirkung lebhafter wird und sich ohne weitere Wärmezufuhr vollzieht. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem harten Krystallkuchen. Da es sich als vortheilhaft erwies, mit etwas überschüssigem Oxaläther zu arbeiten, so besteht die Reactionsmasse aus unangegriffenem Oxaläther und dem Aether der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure neben zugleich entstandenem Diparaamidodimethylphenyloxamid. Zerkleinert man den Krystallkuchen und behandelt mit Aether, so wird aller Oxaläther entfernt. Durch warmen Alkohol lässt sich der Oxaminsäureäther von dem Anilid, welches als gelber

pulverförmiger Körper ungelöst zurückbleibt, trennen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol werden die beiden Verbindungen mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten.

Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäthyläther.

Der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäthyläther ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol; etwas leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Aus letzterem wird derselbe in schwefelgelben Blättchen oder kurzen dicken Nadeln, die bei 117° schmelzen, erhalten. Die Analyse ergab die von der Formel

$$\begin{array}{l} CONH\,C_6H_4N\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

verlangten Werthe:

	Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
C	61.01	60.71
H	6.77	7.09
N	11.86	11.84.

Der Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäther ist basischer Natur; er löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und Schwefelsäure und bildet damit krystallisirende, in Wasser sehr leicht lösliche Salze.

Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure.

Alkoholische Kalilauge verseift den Aether der Säure ohne Schwierigkeit. Schon während des Kochens der alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler krystallisirt das Kalisalz der Oxaminsäure in Gestalt glänzender Blättchen aus. Das ausgeschiedene, in kaltem Alkohol unlösliche Kalisalz wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und zur Gewinnung der freien Säure in das in Wasser schwer lösliche Barytsalz übergeführt, das Barytsalz genau mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Lösung der freien Säure auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen verdunstet. Beim Erkalten der Lösung über Schwefelsäure krystallisirt die Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure in grau gefärbten Nadeln aus. Die Säure kann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus der Mutterlauge krystallisirt auf Zusatz von Ligroin ein weiterer Theil in breiten Blättchen heraus. Die einmal umkrystallisirte Säure ergab:

$$\begin{array}{l} CONH\,C_6H_4\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix} \\ \vdots \\ COOH \end{array}$$

	Berechnet für $C_{10}O_3H_{12}N_2$	Gefunden
C	57.69	575.0
H	5.76	7.00
N	13.46	13.30.

Die Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäure ist leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung, sowie die Salze verändern sich an der Luft unter Dunkelfärbung. In kochendem Alkohol ist die Säure schwer löslich, in kaltem Alkohol und Ligroin kaum. Die einmal umkrystallisirte Säure schmilzt scharf bei 192° unter Gasentwickelung.

Monoparaamidodimethylphenyloxamid.

Alkoholisches Ammoniak führt den Dimethylparaphenylendiaminoxaminsäureäther in Monoparaamidodimethylphenyloxamid über. Setzt man solches zu der warmen Lösung des Oxaminsäureäthers in Alkohol, so erstarrt das Gemisch beim Erkalten zu einem dicken Brei, der sich unter dem Mikroskop aus haarfeinen Nadeln bestehend erweist und sich nur mit Mühe filtriren lässt. Die breiige Masse wurde deshalb auf ein Tuch gebracht und ausgepresst. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser krystallisirt nach einiger Zeit noch etwas in büschelförmig vereinigten Nädelchen aus.

Der so erhaltene Körper ist rein.

$$\begin{array}{l} CONHC_6H_4N\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \\ | \\ CONH_4 \end{array}$$

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2N_3$	Gefunden
N	20.28	19.96.

Das Oxamid des Dimethylparaphenylendiamins ist in kochendem Alkohol schwer löslich, unlöslich in kaltem, auch in Aether; leichter löslich in kochendem Benzol. Aus Alkohol krystallisirt das Oxamid in eigenartigen, warzenförmigen Gebilden, aus Benzol undeutlich krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 257—259°.

Die Salze sind in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem löslich. Die salzsauren und schwefelsauren Salze krystallisiren aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung in kleinen, gelb oder rosagefärbten Krystallen aus. Das schwefelsaure Salz ist, wie die Analyse zeigt, nach der Formel $2(C_{10}H_{13}O_2N_3)$, SO_4H_2 zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
SO_4H_2	19.14	19.72.

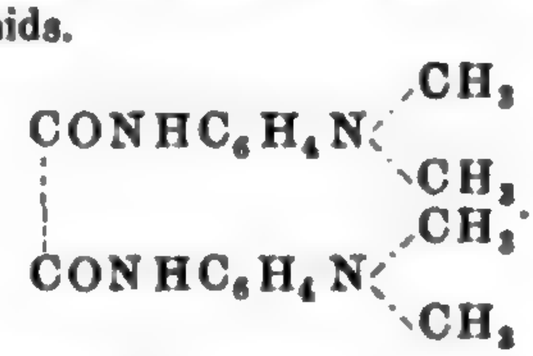
Die eben beschriebenen Derivate des Dimethylparaphenylendiamins sind bis auf die Salze der freien Oxaminsäure sehr beständig. Ihre Salzlösungen zeigen sämmtlich die für die freie Base charakteristischen Reactionen; besonders Brom, Chlorkalk und salpetrige Säure bringen

in solchen Lösungen die im Anfange prachtvolle carminrothe, aber bald sich verändernde Farbe hervor.

Mit der Untersuchung der oben beschriebenen Körper bin ich zur Zeit noch beschäftigt und hoffe bald in der Lage zu sein, hierüber weitere Mittheilungen machen zu können.

Diparaamidodimethylphenyloxamid.

Das Oxanilid entsteht in der Regel neben dem Aether der Oxaminsäure bei der Einwirkung des Oxaläthers auf das Dimethylparaphenylendiamin. Durch die Anwendung nur eines halben Moleküls Oxaläther entstand nicht das erwartete Produkt. Hingegen scheint längeres Erhitzen des Gemisches gleicher Moleküle Oxaläther und Base die Ausbeute an Oxanilid zu vermehren. Wie schon oben mitgetheilt, bleibt das in warmem Alkohol nur schwer lösliche Oxanilid als gelber, sandiger Körper zurück. Kochender Alkohol löst dasselbe in geringer Menge und lässt es beim Erkalten als mikrokrystallinischer Niederschlag ausfallen; kochendes Benzol oder Chloroform eignet sich vortheilhaft zum Umkrystallisiren des Anilides. Aus letzteren Lösungsmitteln wird dasselbe in etwas dichteren, kleinen, gelben Nädelchen erhalten. Die Analyse führte zu der Formel des Diparaamidodimethylphenylenoxamids.



	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_2$	Gefunden
C	66.25	66.22
H	6.74	7.04
N	17.17	16.92.

Das Oxanilid bildet ein in Wasser unlösliches, gelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 270° noch nicht geschmolzen ist. Dasselbe ist eine zweisäurige Base. Die Salze derselben sind in Wasser leicht löslich.

141. A. Baur: Ueber den Sulfoharnstoff des Dimethylparaphenylendiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von Prof. Baeyer mit der Untersuchung der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Dimethylparaphenylendiamin betraut, theile ich die bis jetzt erhaltenen Resultate in Kürze mit, da ich an der weitere Verfolgung dieses Themas verhindert bin.

Schwefelkohlenstoff wirkt schon in der Kälte auf das Dimethylparaphenylendiamin ein.

Zur Darstellung des Sulfoharnstoffs werden 10 g der einmal destillirten und abgepressten Base in etwa 100 g Alkohol gelöst und mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung beendet ist.

Schon während des Kochens scheidet sich ein Theil des Produktes ab. Durch Zusatz von mehr Alkohol wird Alles gelöst. Der nach dem Erkalten der Flüssigkeit als gelbes, sandiges Pulver abgeschiedene Sulfoharnstoff wird abfiltrirt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Aus den Mutterlaugen kann durch Abdestilliren bis auf ein kleines Volumen und Versetzen mit Wasser eine geringe Menge eines unreineren Produktes gewonnen werden. Das rohe Produkt schmilzt bei 185°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 186.5.

Der Dimethylparaphenylendiaminsulfoharnstoff ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren. Er wird von kaltem Alkohol kaum gelöst, etwas besser von kochendem und scheidet sich hieraus beim Erkalten als weisses, krystallinisches Pulver ab. Aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform wird er in kurzen Nadeln erhalten; aus heissem Benzol, in welchem er ziemlich löslich ist, in längeren, weissen Nadeln. Der Sulfoharnstoff ist sehr beständig und verändert sich nicht an der Luft. Nach den Ergebnissen der Analyse kommt demselben folgende Formel zu:

$$CS \begin{cases} NH - C_6H_4N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ NH - C_6H_4N \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases}.$$

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_4S$
C	64.70	64.96
H	7.00	7.12
N	18.34	17.83
S	10.22	10.19.

Die Salze des Sulfoharnstoffs sind im Wasser leicht löslich. Das salzsaure Salz, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung des Sulfoharnstoffs in Alkohol und Chloroform, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches nach der Analyse 2 Mol. Salzsäure enthält.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_4S, 2HCl$	Gefunden
HCl	18.34	18.22

Erwärmt man den Sulfoharnstoff mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade und versetzt nachher mit Alkohol, so krystallisirt nach dem Erkalten ein Acetderivat in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, welches bei 71° schmilzt.

Dasselbe wird durch kochende Natronlauge leicht wieder verseift und der ursprüngliche Sulfoharnstoff regenerirt.

Die Darstellung des Senföles der Base aus dem Sulfoharnstoff ist mir trotz der mannigfaltigst angewandten Reagentien und Veränderung der Versuchsbedingungen nicht gelungen. Weder Salzsäure, noch Jod, Brom, Chlorkalk, conc. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid führten zum Ziele. Spurenweise wurden bei den meisten dieser Reaction ein in Wasser unlösliches, basisches Oel erhalten, dessen Menge zur Untersuchung jedoch unzureichend war. Salzsäure, sowohl am Rückflusskühler, als im zugeschmolzenen Rohr bei 150°, zersetzt den Sulfoharnstoff glatt in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Dimethylparaphenylendiamin. So wurden aus 15 g Sulfoharnstoff, der 4 Stunden mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht war, neben viel unveränderten Sulfoharnstoff 6 g reine Base vom Siedepunkte 157° erhalten. Aus 4 g Sulfoharnstoff, der 4 Stunden mit Salzsäure auf 150° erhitzt worden war, konnten 1.5 g ganz reine Base wiedergewonnen werden.

Der Sulfoharnstoff giebt in seiner Lösung mit Brom, salpetriger Säure u. s. w. den gleichen, rothen Farbenton, wie die freie Base; Chlorkalk hingegen giebt eine blauviolette Färbung.

Das Acetylderivat giebt mit Brom eine blaue Färbung, von anderen Oxydationsmitteln wird dasselbe nicht gefärbt.

142. F. Binder: Ueber die Harnstoffe des Dimethylparaphenylendiamins.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 22. März 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Baeyer[1]) gezeigt hat, wirkt Anilin auf Harnstoff bei 150 bis 170° unter Bildung von Diphenylharnstoff ein. Ebenso verhält sich das Dimethylparaphenylendiamin. Bringt man 1 Th. Harnstoff mit 4 Thln. der Base zusammen und erhitzt dieselben im offnen Kölbchen im Oelbade, so löst sich der Harnstoff in der geschmolzenen Base auf; bei 130° beginnt die Gasentwicklung und lässt man die Temperatur langsam bis auf 150° steigen. Nach dreistündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt fest geworden. Die Ammoniakentwicklung hat aufgehört und die Reaction ist beendet. Die braungefärbte Masse wird mit warmen Alkohol behandelt, in welchem der entstandene substituirte Harnstoff nur wenig löslich ist. Zur Reinigung wird der Harnstoff in das schwefelsaure Salz übergeführt, das, aus Wasser umkrystallisirt, kleine, farblose Blättchen bildet. Kohlensaures Natron

[1]) Ann. Chem. Pharm. 131 — 251.

erzeugt in der Lösung des Salzes einen voluminösen, weissen Niederschlag des freien Diharnstoffs; derselbe wird abfiltrirt, getrocknet und aus Aceton umkrystallisirt, woraus er in langen, feinen Nadeln anschiesst. Der Dimethylparaphenylendiamindiharnstoff schmilzt unter Bräunung und Gasentwicklung bei 262°, ist unlöslich in Wasser, leichter löslich in kochendem Aceton. Die Analyse ergab die der Formel

$$CO\langle\begin{matrix} NH-C_6H_4N(CH_3)_2 \\ NH-C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

entsprechenden Daten.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_4O$	Gefunden
C	68.45	68.54
H	7.38	7.62.

Der Diharnstoff ist leicht löslich in Säuren; das schwefelsaure Salz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, leichter in kochendem, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_4O, H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	24.74	24.78.

Das in Wasser sehr leicht lösliche, salzsaure Salz wurde aus seiner conc. wässerigen Lösung durch Alkohol-Aether als gelblich weisses, krystallinisches Pulver gefällt.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_4O, 2HCl$	Gefunden
HCl	19.67	19.50.

Der Dimethylparaphenylendiaminmonoharnstoff wird mit Leichtigkeit erhalten beim Zusammenbringen der theoretischen Mengen des schwefelsauren Dimethylparaphenylendiamins mit cyansaurem Kali in wässeriger Lösung, wobei nach einiger Zeit die ganze Masse fest wird. Dieselbe wird auf dem Wasserbade vollständig getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Erkalten der Lösung ist das ganze Gefäss von concentrisch gruppirten, langen, weissen Nadeln durchsetzt. Ganz rein erhält man den Harnstoff leicht durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in sehr langen, weissen Nadeln. Die Analyse ergab folgendes:

	Berechnet für $C=O\langle\begin{matrix} NH-C_6H_4N(CH_3)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$	Gefunden
C	60.33	60.26
H	7.26	8.28
N	23.46	22.97.

Der einmal umkrystallisirte Monoharnstoff schmilzt scharf bei 179°, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser. Das schwefelsaure und das salzsaure Salz sind in Wasser sehr leicht löslich; das Platinsalz, erhalten durch Fällen der concen-

trirten, salzsauren Lösung mit Platinchlorid, besser unter Zusatz von Alkohol-Aether bildet kleine, gelbe Blättchen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgendes:

	Berechnet für $2(C_9H_{13}N_3O.HCl)PtCl_4$	Gefunden.
C	28.03	27.90
H	3.63	3.72
Pt	25.62	25.03.

Durch Erhitzen des Harnstoffs mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° zerfällt derselbe wieder in Kohlensäure und die freie Base. Sowohl der Mono- als der Diharnstoff geben in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln behandelt die rothe Farbenreaction der freien Base in schönster Weise.

---

143. R. Anschütz und L. P. Kinnicutt: Ueber Phenylglycerinsäure oder Stycerinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Abhandlung[1]) über einen Versuch zur Darstellung der Phenylglycerinsäure haben wir eine Substanz beschrieben, die unzweifelhaft als Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther betrachtet werden musste. Es soll nun kurz angegeben werden, wie man aus diesem Aether eine Säure gewinnen kann, die ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach als Phenylglycerinsäure anzusehen ist.

Vor der Beschreibung unserer Versuche mögen einige Thatsachen Erwähnung finden, die unsere früheren Angaben in mancher Hinsicht ergänzen und erweitern. Es gelang durch Umkrystallisiren aus Chloroform von Phenylmono- und von Phenylbibrompropionsäure, sowie von Phenylbibrompropionsäuremethyläther aus Aether, von Phenylbibrompropionsäureäthyläther aus Alkohol messbare Krystalle von grosser Schönheit zu ziehen. Hr. Bodewig hatte die Güte alle diese Körper, sowie die später zu besprechenden Dibenzoylphenylglycerinsäureäther krystallographisch zu studiren. Den uns darüber gemachten Angaben entnehmen wir die Hauptmerkmale der Krystalle, die Detailbeschreibung wird ebenso wie das zu unserer Arbeit gehörige, analytische Beweismaterial an andrer Stelle gegeben werden.

Phenylmonobrompropionsäure, $C_6H_5 . CH_2 . CHBr . COOH$, war erhalten worden durch Einwirkung einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig[2]) auf Zimmtsäureäthyläther. Unter gleichzeitiger Verseifung fand Addition von Bromwasserstoff statt und allmälig schieden sich aus der klaren Lösung compacte Krystallkrusten aus.

[1]) Diese Berichte XI, 1219.
[2]) Ebendaselbst XI, 1221.

Allein die so erhaltenen Krystalle zeigten durchweg gekrümmte Flächen. Aus Chloroform umkrystallisirt, werden mühelos gut ausgebildete Krystalle gewonnen:

Schmelzp. 137° 5. Krystallsystem: monosymmetrisch,
Axenverhältniss: a : b : c = 1.3613 : 1 : 1.5962
$\beta = 69^0\ 14'$.

Phenylbibrompropionsäure, $C_6H_5 . CHBr . CHBr . COOH$,
Schmelzp. gegen 196°. Krystallsystem: monosymmetrisch,
Axenverhältniss a : b : c = 0.23916 : 1 : 0.346933.
$\beta = 78^0\ 38'$.

Phenylbibrompropionsäuremethyläther,
Schmelzp. 117°. Krystallsystem: monosymmetrisch,
Axenverhältniss a : b : c = 0.930885 : 1 : 1.51683
$\beta = 82^0\ 38'$.

Phenylbibrompropionsäureäthyläther,
Schmelzp. 69°. Krystallsystem: monosymmetrisch,
Axenverhältniss a : b : c = 1.15761 : 1 : 1.62549.
$\beta = 88^0\ 40'$.

Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther. Schmelzpunkt 23°. Bei unseren früheren Versuchen diesen Aether durch Addition von Brom an in Aether oder Schwefelkohlenstoff gelösten Zimmtsäurenormalpropyläther zu gewinnen, erhielten wir immer ein Oel mit zur Untersuchung wenig einladenden Eigenschaften. Eine bei Winterkälte angestellte Wiederholung des Additionsversuches lieferte gleichfalls einen sich nach fast völligem Verdunsten des als Lösungsmittel angewandten Aethers oder Schwefelkohlenstoffs ölförmig abscheidenden Körper, der jedoch alsbald zu einer weissgelben, krystallinischen Masse erstarrte. Durch Absaugen auf porösen Thontellern, wiederholtes Lösen und wiederholtes Absaugen ergab sich endlich der Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther in reinem Zustand.

Eine Schmelzpunktregelmässigkeit ist selbst bei homologen Körpern bis jetzt selten beobachtet worden; wenn nicht Zufall, so liegt vielleicht bei den drei eben beschriebenen Aethern eine solche vor, indem die Differenz der Schmelzpunkte je zwei aufeinander folgender Körper nahezu dieselbe ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Schmp.	Diff.
Phenylbibrompropionsäuremethyläther . . .	117°	
		48°
Phenylbibrompropionsäureäthyläther . . .	69°	
		46°.
Phenylbibrompropionsäurenormalpropyläther .	23°	

Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther,
$C_6H_5 . CH(OC_6H_5CO) . CH . (O . C_6H_5CO) . COOCH_3$.

Ehe wir den Dibenzoyläthyläther darstellten, versuchten wir den Methyläther aus dem Phenylbibrompropionsäuremethyläther in Toluol-

lösung mit Silberbenzoat zu bereiten, allein in Folge von Umständen, über die erneuten Versuche erst die nöthige Aufklärung bringen müssen, war die Ausbeute ungemein wenig befriedigend. Wir konnten zu den Analysen nicht einmal ganz reines Material verwenden, wesshalb die Prozentzahlen für Kohlenstoff nur annähernd stimmen. Neben den zur Analyse verwandten Krystalldrusen schieden sich allmälig aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproduktes kleine, glänzende, sehr wohl ausgebildete Krystalle aus, die genau bei 113.5° schmolzen. Ein Vergleich der Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung mit den beim Dibenzoyläthyläther beobachteten Formen spricht dafür, dass in der bei 113.5° schmelzenden Substanz thatsächlich der reine Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther vorliegt:

Krystallsystem: monosymmetrisch,

$$a:b:c = 0.96569:1:0.9008.$$

$$\beta = 82^{0}\ 14'.$$

Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther. Schmp. 109°. Aus Toluol in einzelnen, ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen zu erhalten:

Krystallsystem: monosymmetrisch,

$$a:b:c = 1.19882:1:0.87261.$$

$$\beta = 83^{0}\ 4'.$$

Vergleicht man die Krystalle des Methyläthers mit denen des Aethyläthers, so ergiebt sich: „Die Axen c, ebenso die Axenschiefen sind nahezu gleich geblieben, während die Axen a verschieden sind. Die beiden Aether zeigen also ausgesprochene morphotrope Beziehungen.“

Phenylglycerinsäure, C_6H_5.CHOH.CHOH.COOH.

Da der Dibenzoylphenylglycerinsäuremethyläther schwieriger darzustellen war als der Aethyläther, der in Folge seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol mühelos vollkommen rein erhalten werden kann, so unterwarfen wir letzteren unter folgenden Bedingungen der Verseifung. Zu dem Aether wurde die berechnete Menge alkoholisches Kali gegeben um alle Aethergruppen wegzunehmen. Die Reduction tritt sofort ein und es macht sich gleichzeitig ein eigenthümlicher, aromatischer, ätherärtiger Geruch bemerklich. Durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung wird die Reaction beschleunigt. Es wird filtrirt, das Filtrat um den Alkohol zu beseitigen zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit dem Abfiltrirten vereinigt und die weisse, krystallinische Masse in Wasser gelöst. Von einer geringen Menge eines in Wasser unlöslichen Oeles wird die wässrige Lösung durch Aether befreit. Von dem Oel wurde noch nicht genug gewonnen um es genau untersuchen zu können. Die wässrige Lösung von benzoësaurem und phenylglycerinsaurem Kalium wird mit Salzsäure vorsichtig angesäuert, die gefällte Benzoësäure abfiltrirt, das

Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether gekocht und heiss filtrirt. Die so resultirende, ätherische Lösung wird dann mit Wasser ausgeschüttelt, bis das Wasser nur noch eine schwach saure Reaction besitzt. Die wässrige Lösung, zur Syrupconsistenz eingedampft, überlässt man im Exsiccator über Schwefelsäure sich selbst. Allmälig scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, und wenn die Substanz wasserfrei wird, erstarrt schliesslich alles zu einer faserig krystallinischen Masse. Scharf stimmende Analysen der so erhaltenen festen Säure sowohl, als ihres Silbersalzes, ferner das chemische Verhalten führen nothwendig zu dem Schlusse, dass dieselbe die gesuchte Phenylglycerinsäure ist und zwar diejenige der beiden denkbaren, der die oben aufgestellte Formel entspricht. Der Schmelzpunkt der Säure liegt etwa bei 117°, allein schon bei 100° beginnt sehr allmälig eine Zersetzung, die bei längerem Erhitzen auf 110° recht merkbare Dimensionen annimmt. Die freie Säure ist löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, nahezu unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, dagegen in jedem Verhältniss löslich in Wasser. Letztere Eigenschaft verhalf uns zu einer einfachen Trennungsmethode der Phenylglycerinsäure von der immer in grosser Menge gleichzeitig anwesenden Benzoësäure. Der verdünnten ätherischen Lösung eines Gemisches von Benzoësäure und Phenylglycerinsäure wird durch Wasser keine Benzoësäure, wohl aber alle Phenylglycerinsäure entzogen.

Phenylglycerinsaures Kalium, dargestellt durch Eintragen von Kaliumcarbonat in eine wässrige Lösung der Säure, liess sich nicht in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten.

Phenylglycerinsaures Barium, bereitet durch Schütteln einer wässrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat, ist in Wasser, aus dem es sich als Oel abscheidet, das beim Stehen über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse erhärtet, ziemlich löslich.

Phenylglycerinsaures Silber, $C_6H_5.CH.OH.CH.OH.COOAg$, scheidet sich als amorpher, weisser, lichtempfindlicher Niederschlag aus, wenn die sehr concentrirte, mit Ammoniak genau neutralisirte Lösung der Phenylglycerinsäure mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat vorsichtig versetzt wird. Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in ihm wurde endlich ein analysirbares Salz der Phenylglycerinsäure erhalten, das mit der angegebenen Formel gut stimmende Zahlen gab.

Bei der Zersetzung des Silbersalzes durch Erhitzen im Porzellantiegel verflüchtigt sich nach anscheinend glatter Reaction ein hellgelbes Oel von styrolartigem Geruch. Der Zerfall des Silbersalzes soll genau studirt werden.

Umwandlung der Phenylglycerinsäure in Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther.

Wenn der von uns auf die beschriebene Weise aus Zimmtsäure dargestellten Säure thatsächlich die Formel

$$C_6H_5.CH.OH.CH.OH.COOH$$

zukam, wofür ausser der Entstehungsweise, auch die Analysen der freien Säure und des Silbersalzes sprachen, so musste sich dieses in dem chemischen Verhalten gegen geeignet gewählte Reagentien documentiren. Das Einfachste und für unsere Formel Beweisendste schien zu sein, durch successive Aetherisirung wieder den Dibenzoyläthyläther aus der Säure zu bereiten durch dessen Verseifung die Säure gewonnen worden war. Zu diesem Zwecke behandelten wir 2 g der reinen Säure mit 5 g Benzoylchlorid bei 150° im Oelbad bis keine Salzsäure mehr entwich. Die Flüssigkeit besass alsdann einen Geruch, der sehr an den Geruch des Oeles erinnerte, dessen Auftreten bei der Verseifung des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther oben erwähnt wurde. Zu dieser Flüssigkeit wurde ein gleiches Volum absoluten Alkohols gesetzt und durch die so entstandene Lösung ein kräftiger Salzsäurestrom bis zur vollkommenen Sättigung getrieben. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte nahm die Menge der an den Gefässwänden ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr zu; dieselben erwiesen sich nach dem Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol als völlig identisch mit dem aus Phenylbibrompropionsäureäthyläther durch Behandlung mit Silberbenzoat dargestellten Dibenzoylphenylglycerinsäureäthyläther. Sie schmolzen bei 109°, zeigten gleiche Löslichkeitsverhältnisse, und die Analyse gab zu den berechneten Werthen scharf stimmende Zahlen. Nach dem Ausfall dieses Experimentes schwand für uns jede Unsicherheit, die wir in Betreff der oben für Phenylglycerinsäure gegebenen Formel noch hegten. Die Säure verhält sich also zum Phenylglycerin oder Stycerin genau so wie die Glycerinsäure zum Glycerin, wesshalb wir für sie ausser dem Namen Phenylglycerinsäure auch den Namen Stycerinsäure vorschlagen.

Mit der Darstellung der Stycerinsäure ist der erste Theil der Aufgabe gelöst, die wir uns gestellt hatten und diese Lösung ermöglicht die Inangriffnahme des zweiten Theiles. Eine fühlbare Lücke in den monophenylirten Fettsäuren, als welche wir die aromatischen einbasischen Säuren betrachten können, ist ausgefüllt, und es handelt sich darum, die hierdurch gewährten Vortheile auszunutzen.

Wir werden versuchen aus dem Stycerin die Stycerinsäure durch geeignet gewählte Oxydationsmittel zu erhalten. Mit der Phenylglycerinsäure selbst soll zunächst das Studium der Reactionen begonnen werden, die für die gewöhnliche Glycerinsäure besonders charakteristisch sind. Da im Allgemeinen die aromatischen Säuren

sich leichter handhaben als die entsprechenden Fettsäuren, da sie glattere Zersetzungen, leichter fassbare Zersetzungsprodukte geben, so darf man wohl hoffen, dass das Studium der Phenylglycerinsäure den Reactionsmechanismus mancher bis jetzt unverständlich gebliebenen Glycerinsäurereaction aufhellen wird. Nöthig erscheint es uns auch, die gewöhnliche Glycerinsäure auf analogem Wege darzustellen, wie die Phenylglycerinsäure resp. z. B. die Dibenzoylglycerinsäureäthyläther aus Glycerinsäure und Bibrompropionsäure miteinander zu vergleichen.

Bonn, den 20. März.

144. Heinrich Brunner: Ueber Desoxalsäure und deren Zersetzung in Tartronsäure.

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine erste in diesen Berichten [1]) gemachte Mittheilung über Desoxalsäure bedurfte nach mancher Richtung hin der Correctur und des weiteren Ausbaues. Erlaubte es meine geringe freie Zeit auch noch nicht, völlige Klarheit in die Untersuchung zu bringen, so bin ich doch im Stande Einiges zu ergänzen und weitere Eigenschaften genannter Säure beizufügen.

Abweichend von Löwig fand ich, dass nicht $C_5H_6O_8$ sondern $C_6H_8O_9$ die Formel der Desoxalsäure ist, und dass dieselbe mit drei und vier Aequivalenten Metall Salze bildet. Im weiteren Verlauf der Arbeit machten mich einige noch unklare Punkte zuweilen an meiner Ansicht zweifeln, im Allgemeinen muss ich jedoch an der bisherigen Auffassung festhalten. Die Schwierigkeit, aus der Desoxalsäure gut characterisirte, chemische Individuen darzustellen ist oft keine geringe. Die Säure, wie auch die meisten ihrer Derivate zersetzen sich auf das Leichteste, und sind die letzteren nicht syrupförmig, so bilden sie meistens fahle, amorphe, schwierig zu reinigende Massen, deren Analyse in vielen Fällen mehrere Interpretationen gestatten, so dass es einer grossen Anzahl analytischer und vergleichender Operationen bedarf, um zu einer Schlusfolgerung gelangen zu können. So ergab seinerzeit das Silbersalz Zahlen, welche zu der Annahme führten, das dasselbe 4 Atome Silber enthielt, während der Aether und das Ammonsalz, aus welchem es dargestellt ward, nur drei NH_4- und C_2H_5-Gruppen enthalten. Wiederholte Versuche lieferten ein anderes Resultat, ich erhielt ein Silbersalz mit drei Atomen Silber $C_6H_5Ag_3O_9$:

	Theorie	Gefunden
Ag	59.44	60.00.

[1]) Diese Berichte X, 975.

Löwig stiess auf ähnliche Schwierigkeiten [1]). So bekam auch er z. B. zwei Silbersalze, drei verschiedene Bleisalze u. s. w., Verhältnisse, auf welche ich in einer ausführlichen Abhandlung zurück kommen werde.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethyloxalat entstehen zwei isomere Modificationen des Desoxaläthers, eine gut krystallisirende und eine amorphe, syrupförmige; der krystallisirende Aether war das Ausgangsmaterial meiner ersten Untersuchung. Der Versuch, aus denselben durch Zersetzen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff die Desoxalsäure darzustellen, schlug fehl, indem die Desoxalsäure sich beim Eindampfen in Traubensäure und Glyoxylsäure spaltet:

$$\underset{\text{Desoxalsäure}}{C_6H_8O_9} = \underset{\text{Traubensäure}}{C_4H_6O_6} + \underset{\text{Glyoxylsäure.}}{C_2H_2O_3}$$

Eine andere Umsetzung erleidet die Desoxalsäure durch Alkalien und Essigsäure. Bereitet man aus dem Aether das Kalisalz und setzt zur Gewinnung eines sauren Salzes Essigsäure hinzu, so bildet sich Löwig's Desoxalsäure, $C_5H_6O_8$, und wahrscheinlich Essigsäure.

$$2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2.$$

Da sich die Säure $C_5H_6O_8$ ebenfalls in Traubensäure und Kohlensäure zersetzt, so will ich dieselbe, wie es Löwig [2]) schon vorschlug, Traubencarbonsäure nennen. Löwig, welchem einerseits die Zersetzung der Desoxalsäure in Traubensäure und Glyoxylsäure, andrerseits in Traubencarbonsäure entging, stellte mehrfach seine Salze und die Säure aus dem Kalisalze dar, ein Umstand, welcher, wie ich schon früher anführte, unsere Differenzen erklärt.

Um einen genaueren Einblick in die Bildung und Constitution der in dem krystallisirenden Desoxaläther existirende Säure zu gewinnen, schien es mir zunächst von Interesse, die Anzahl der alkoholischen Hydroxylgruppen des Aethers zu bestimmen. Da höchstens drei derselben vorhanden sein konnten, so wurde 1 Mol. (4 g) Desoxaläther, $C_6H_5(C_2H_5)_3O_9$, mit 3 Mol. (3 g) Chloracetyl in zugeschmolzenen Rohr eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Es hatte sich eine gelbliche Flüssigkeit gebildet, die, in Wasser gegossen, sich als farbloses Oel abschied, welches nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum keine Spuren Krystallisation zeigte. Die Analyse ergab ein Diacetylderivat:

$$C_6H_3(C_2H_3O)_2(C_2H_5)_3O_9.$$

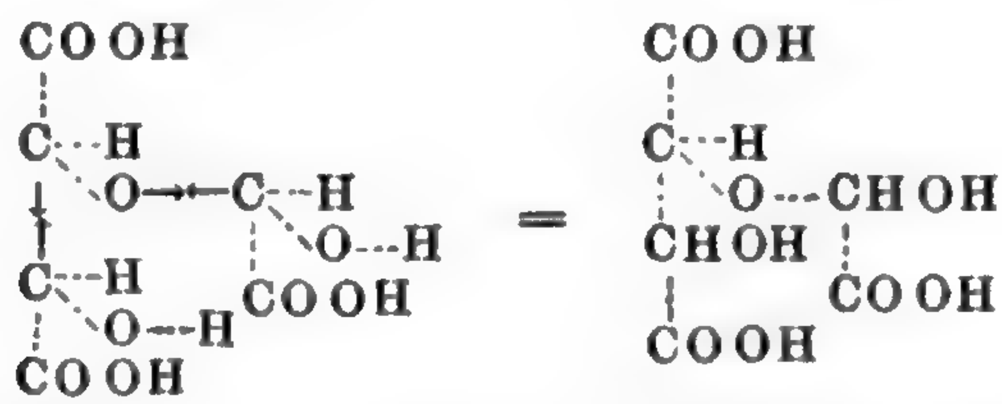
	Theorie	Gefunden
C	48.98	49.00
H	6.12	6.36.

[1]) Journal für pract. Chem. 83, 139—143.
[2]) Journal für pract. Chem. 84, 6.

Es würde demnach diese, nennen wir sie vorläufig α-Desoxalsäure, eine dreibasische, fünfatomige Säure sein, deren Entstehung aus Oxalsäure:

$$3C_2H_2O_4 + 8H = 3H_2O + C_6H_8O_9,$$

so zu denken ist, dass zunächst jedes Oxalsäuremolekül zu Glyoxylsäure reducirt wird. Der Aldehydrest C=O, H zweier Mol. Glyoxylsäure würde mit einem Mol. Wasserstoff die beiden einwerthigen Gruppen COOH, C–O–H, H bilden, eine derselben wird eine Sauerstoffvalenz der dritten Aldehydgruppe binden, während die dadurch frei gewordene Kohlenstoffvalenz der letzteren sich mit der anderen COOH, C–OH, H -Gruppe sättigt:



Es entspricht dieser Ausdruck in befriedigender Weise der Zersetzung der Desoxalsäure in Glyoxyl- und Traubensäure.

Einwirkung von Ammoniak auf den Aether.

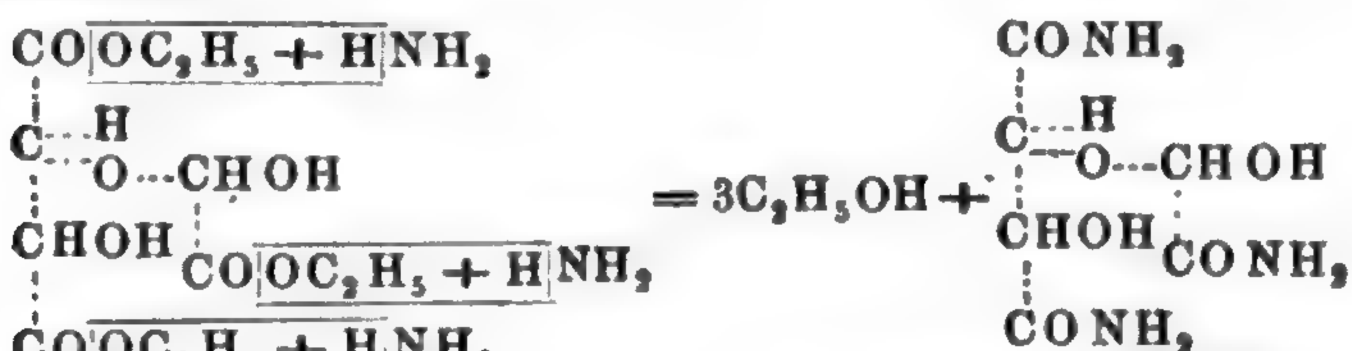
Bereits früher theilte ich mit, dass, wenn man behufs Darstellung des Amides der Desoxalsäure auf den Aether derselben in alkalischer Lösung trockenes Ammoniak einwirken lässt, die Flüssigkeit sich sehr bald gelb färbt und nach einiger Zeit eine prächtig zinnoberrothe, amorphe Masse absetzt. Dieselbe ist ungemein löslich in Wasser, unlöslich in Aether; mit Platinchlorid giebt sie $(NH_4)_2PtCl_6$ und beim Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzt sie sich in einen rothbraunen, stickstoffhaltigen Körper und eine farblose Säure. Ich habe die Reaction weiter verfolgt.

Das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf den Aether in alkoholischer Lösung wurde in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkalk eingedampft. Es hinterblieb eine hellrothe, zähe, mit einem dunkelbraunen Pulver durchsetzte Masse; mit Wasser behandelt, löst sich dieselbe bis auf das braune Pulver auf. Durch wiederholtes Auflösen, Filtriren, Eintrocknen u. s. w. gelang es endlich, ein einheitliches Produkt zu

gewinnen. Dasselbe bildete einen dunkelrothen Syrup von saurer Reaction; auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt er, ohne Zersetzung erlitten zu haben, ein rothbraunes, amorphes, äusserst hygroskopisches Pulver, dessen Analyse nach dem völligen Austrocknen über Schwefelsäure zu der Formel $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ führte.

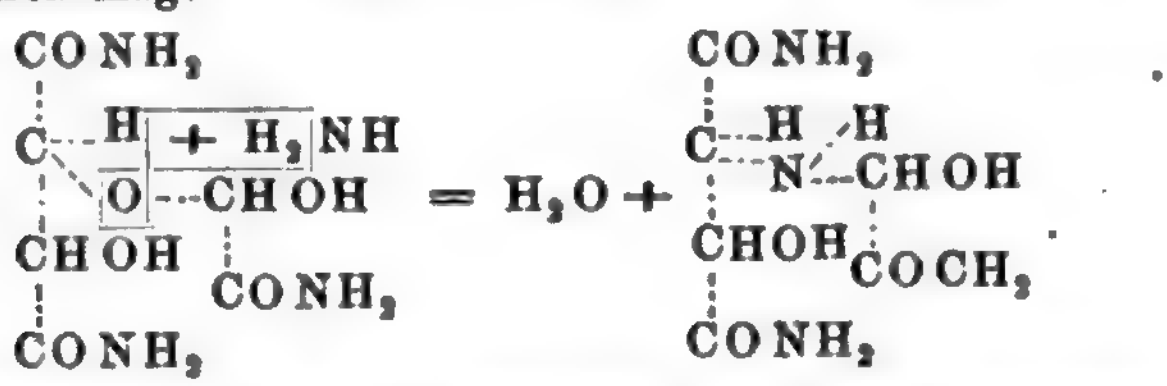
		Theorie	Gefunden
C_6	72	30.25	29.80
H_{14}	14	5.88	5.37
N_4	56	23.52	23.31
O_6	96	—	—.
	238.		

Der Theorie nach hätten drei Amidgruppen in das Molekül eintreten sollen:



Desoxalamid.

Es muss demnach ein viertes Ammoniakmolekül wohl in der Weise in die Reaction eingegriffen haben, dass der das Molekül bindende Aldehydsauerstoff mit 2 Atomen Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austrat und so neben den drei Amidgruppen noch eine Imidgruppe eingeführt wurde, was wohl die saure Reaction des Körpers erklären mag:



Zunächst scheint diese Darstellung als die ungezwungenste. Sie findet ihre Analogie im Aldehydin, in der von Böttinger beobachteten Einwirkung von Ammoniak und Amidoderivaten auf Brenztraubensäure, in der Bildung der Säureimide und endlich in der kürzlich von Böttinger gemachten Mittheilung[1]) über die Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxylsäure. Ohne in Böttinger's Arbeit eingreifen zu wollen, möge eine Bemerkung darüber hier Platz finden. Der Genannte erhielt durch Einwirkung von Ammoniak auf eine alkoholische Lösung der Glyoxylsäure amidoglyoxylsaures Ammonium als

[1]) Diese Berichte XII, 245.

weisse, pulvrige Fällung, dessen Filtrat nach einigem Stehen an der Luft einen purpurvioletten Farbenton annahm und eine kleine Menge eines dunklen, stark lichtabsorbirenden Pulvers abschied. Die vom Pulver abfiltrirte Lösung hinterliess ihm einen sauren, schön gefärbten Syrup. — Bedenkt man, mit welcher Leichtigkeit die Desoxalsäure sich in Traubensäure und Glyoxylsäure zersetzt, so muss, bei der Aehnlichkeit von Böttinger's Substanz mit der meinigen, in der That sich die Frage aufwerfen, ob diese von mir aus Ammoniak und Desoxalsäure erhaltene Verbindung nicht ein Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf aus der Desoxalsäure entstandene Glyoxylsäure ist. Durch gegenseitige Wirkung von 4 Mol. Ammoniak auf 3 Mol. Glyoxylsäure könnte ein Condensationsprodukt $C_6H_{10}N_4O_5$ (meine obige, aus der Desoxalsäure abgeleitete Formel ergiebt nur 2 Atome Wasserstoff mehr), nach folgendem allgemeinen Ausdruck entstehen:

$$3C_2H_2O_3 + 4NH_3 = C_6H_{10}N_4O_5 + 4H_2O.$$

Darüber zu entscheiden, liegt natürlich in Hrn. Böttinger's Händen, mein Ziel muss und wird zunächst das sein, die Nebenprodukte der Einwirkung von Ammoniak auf Desoxaläther zu studiren, da, wenn letztere Betrachtung die richtige Auslegung bietet, ich neben dem Glyoxylderivat wahrscheinlich das Amid der Traubensäure vorfinden werde. Es gestattet diese noch offene Frage jedoch noch eine dritte Beantwortung. Schon in meiner ersten Mittheilung machte ich darauf aufmerksam, dass, je nachdem ein Molekül Wasserstoff sich mit ein, zwei oder drei Molekül Glyoxylsäure verbindet, Glycolsäure, Trauben- oder Weinsäure, oder Desoxalsäure gebildet werden kann:

$$\underset{\text{Glyoxylsäure}}{C_2H_2O_3} + H_2 = \underset{\text{Glycolsäure,}}{C_2H_4O_3}$$

$$2C_2H_2O_3 + H_2 = \underset{\text{Weinsäure,}}{C_4H_6O_6}$$

$$3C_2H_2O_3 + H_2 = \underset{\text{Desoxalsäure.}}{C_6H_8O_9}$$

In der That ist es seitdem Debus[1]) gelungen, diese Voraussetzung zu bestätigen, indem er unter den Produkten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther in alkoholischer Lösung, Glycolsäure und Weinsäure nachwies. Wäre es demnach nicht möglich, dass ein Theil der aus der Desoxalsäure durch Zersetzung entstandenen Glyoxylsäure sich mit Ammoniak so verbindet, dass aus drei Molekülen Glyoxylsäure und vier Molekülen Ammoniak wiederum ein Desoxalsäurederivat entsteht, dass also die aus der Desoxalsäure abgeschiedene Glyoxylsäure wieder in Desoxalsäure zurück verwandelt wird? Ist dem so, dann wäre die Synthese der Desoxalsäure aus Glyoxylsäure realisirt.

[1]) Liebig's Annalen 1878, Heft I.

Bildung der Tartronsäure aus dem unkrystallinischen Desoxalsäureäther.

Bisher ist es mir noch nicht gelungen, ein hinreichend reines Acetylderivat des syrupförmigen Aethers zu erhalten, um aus der Analyse desselben einen Schluss auf die Constitution dieser Modification ziehen zu können. Nachstehendes dürfte jedoch einige Anhaltspunkte gewähren.

Aus einem kleinen Antheil des syrupförmigen Aethers, den ich jahrelang unter einer Glasglocke aufbewahrte, schieden sich mit der Zeit saure reagirende Krystalle ab; dieselben wurden zwischen Papier abgepresst, in Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt und bildeten nach dem Auskrystallisiren harte, gut ausgebildete, luftbeständige, prismatische Krystalle, löslich in Wasser, kaum löslich in Aether; bei 100° blieben sie unzersetzt und schmolzen gegen 170°, bei welcher Temperatur eine Zersetzung einzutreten schien. Physikalische Eigenschaften, Elementaranalyse und Barytsalz liessen dieselben als Tartronsäure erkennen:

		Theorie	Gefunden			Theorie	Gefunden
Säure	C	30.00	30.30	Barytsalz	Ba	53.72	52.95.
	H	3.3	3.91				

Wie erklärt sich die Entstehung der Tartronsäure aus dieser *β*-Desoxalsäure des syrupförmigen Aethers? Das einfachste Isomerieverhältniss der beiden Desoxalsäuren dürfte folgendes sein.

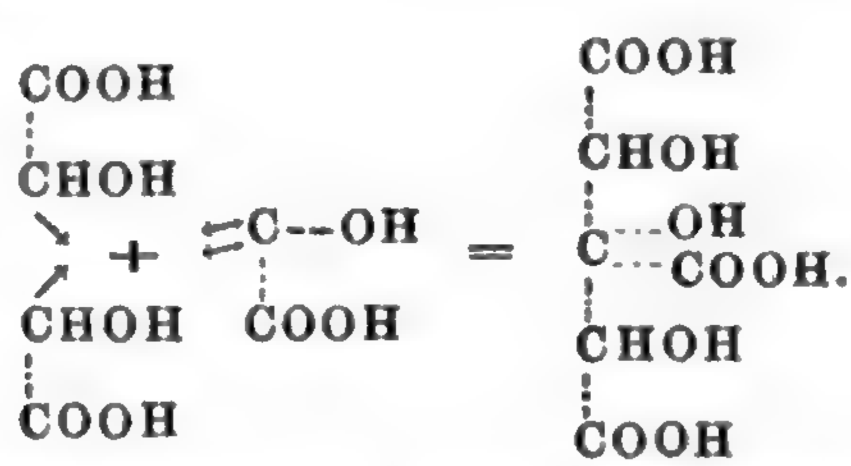
Wie bei der *α*-Säure wird zunächst die Oxalsäure zu Glyoxylsäure reducirt und entstehen aus 2 Molekülen derselben mit einem Molekül Wasserstoff wiederum die beiden einwerthigen Reste

COOH
⋮
C---HOH ,
 ⋱

welche in diesem Falle einen intermediären, zweiwerthigen Oxalsäurerest

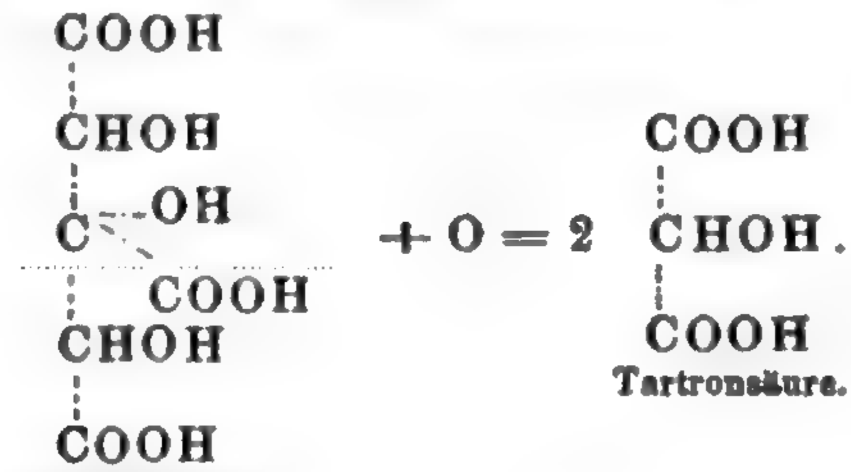
COOH
⋮
C⩶OH

sättigen:



Diese *β*-Desoxalsäure wäre demnach eine dreibasische, sechsatomige Säure, eine Dioxycitronensäure, $C_3H_2(OH)_2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$, welche

sich durch Oxydation in Tartronsäure verwandelt, wie nachstehende Reaction es in einfacher Weise veranschaulicht:



β-Desoxalsäure. Tartronsäure.

Die aus dem syrupförmigen Desoxaläther erhaltene Menge von Tartronsäure genügte gerade um die angeführten Analysen zu machen und war es mir nicht mehr möglich, die beim Erhitzen der Säure entstehenden Zersetzungsprodukte, Glycolid und Kohlensäure zu studiren; ebenfalls hatte ich leider keine Spur von Material mehr, als Grimaux[1]) seine neue Reaction auf Tartronsäure veröffentlichte. Nach genanntem Forscher lassen sich Spuren von Tartronsäure durch Ueberführen desselben in Tartronylharnstoff und weiteres Behandeln desselben mit Salpetersäure und Ammoniak auf dieselbe Weise wie Harnsäure erkennen.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass mehrere von Löwig erhaltenen Salze ebenso gut als Tartronate wie als Salze der Traubencarbonsäure aufgefasst werden können, beide Annahmen werden durch die analytischen Belege ermöglicht; da jedoch der diesbezügliche Nachweis den in diesen Blättern gestatteten Raum überschreiten würde, so muss ich auch diese Erörterung auf eine eingehendere Abhandlung verschieben. Ich will jedoch nicht versäumen, schon hier mitzutheilen, dass ich aus Löwig's traubencarbonsauren Kali ein Silbersalz erhielt, das in Eigenschaften und Silbergehalt mit einem Tartronat $C_3 H_2 Ag_2 O_5$ übereinstimmt.

	Theorie	Gefunden
Ag	64.29	63.88.

Dieses Silbersalz ist äusserst unbeständig; schon beim Auswaschen, selbst im Dunkeln zersetzt es sich, eine Eigenschaft, welche nach von mir angestellten Versuchen auch dem Silbertartronate zukommt. Ich versuchte nach Abscheidung der Säure aus dem Silbersalze durch Salzsäure qualitativ einstweilen ihre Identität mit Tartronsäure vermittelst der Grimaux'schen Reaction nachzuweisen, jedoch vergebens. Um sicher zu geben machte ich einen Gegenversuch. Ich stellte Tartronsäure aus Dinitroweinsäure dar und suchte nach dem Umwandeln derselben in Dialursäure mit Salpetersäure und Ammoniak die ange-

[1]) Comptes rendus 1879, Heft 2.

gebene, purpurrothe Färbung zu bekommen; sei es, dass meine Tartronsäure, deren Aeusseres zwar für Reinheit sprach, nicht völlig rein war, sei es, dass ich im Operiren Fehler beging, die Reaction erfolgte ebenfalls nicht. Weitere Versuche werden den nöthigen Aufschluss geben.

Löwig glaubte unter den Nebenprodukten des Desoxaläthers gährungsfähigen Zucker gefunden zu haben, eine Beobachtung, welche ich bislang nicht bestätigen konnte. Immerhin ist es wohl nicht ohne Interesse hier nochmals, wie schon früher, auf die möglichen Beziehungen der Desoxalsäure zu den Kohlenhydraten hinzuweisen. Denkt man sich die Carboxylgruppen der Desoxalsäure in die Alkoholreste CH_2OH verwandelt, so würde man zu einem Alkohol von der Mannitformel gelangen, und wenn die drei COOH in zwei CH_2OH und einen Aldehydrest $C{=}O \atop {-}H$ umgesetzt sind, so würden Verbindungen von der empirischen Formel der Lävulose und Glycose entstehen. Ist auch diese letzte Betrachtung bei unserer absoluten Unkenntniss über die Molekulargrösse und Constitution der Kohlenhydrate sehr gewagt, so dürfte sie doch wohl einige Berechtigung haben wenn man bedenkt, in welch naher Beziehung die Desoxalsäure zur Traubensäure steht, die durch Oxydation von Mannit und Dulcit und zur Tartronsäure, welche durch Oxydation von Glycose (Claus) erhalten wurde. Nichts widerspricht der Annahme, dass durch fortgesetzte Reduction der Kohlensäure sich Desoxalsäure in den grünen Pflanzentheilen bildet und dass dieselbe ein intermediäres Glied der Kohlenhydratbildung repräsentirt, nimmt doch mit Abnahme des Säuregehaltes derjenige an Zucker in den Pflanzen zu, die Pflanzensäuren gehen daher der Zuckerbildung voraus. Von grossem Interesse wäre es, wenn es mir gelänge, die Desoxalsäure in den Pflanzen nachzuweisen. So viele und mühevolle Versuche ich auch in diesem Sinne anstellte, indem ich grosse Mengen unreifer Trauben und Stachelbeeren in den verschiedensten Stadien der Reife auf die Säure untersuchte, ist es mir noch nicht gelungen, diese Säure nachzuweisen; ebenfalls ist es mir noch nicht geglückt Glyoxylsäure, deren Anwesenheit neben Traubensäure auf zersetzte Desoxalsäure hingewiesen hätte, in den genannten Früchten anzutreffen.

In Gemeinschaft mit Hrn. G. Hochreutiner habe ich ferner das Studium der Oxydationsprodukte des Mannits, der Glycosen und Saccharosen vorgenommen, in der Hoffnung, bei mässigem Vorgehen Desoxalsäure, deren Zersetzungsprodukte, wie schon angeführt wurde, aus den Kohlenhydraten entstehen, zu isoliren, aber auch vorläufig mit negativem Erfolge. So habe ich durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glycose und Saccharose, wie schon mehrfach andere Forscher, nur Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure aus

den mit neutralem Bleiacetat erhaltenen Niederschlägen isoliren können; das Studium der mit basischen Bleiacetat erhaltenen Niederschläge ist noch zu wenig vorgerückt um schon jetzt erwähnt werden zu können. Nach Maumené [1]) sollen durch Oxydation der Saccharose mit Kaliumpermanganat Hexepinsäure (acide hexepique $C_6 H_{12} O_8$) sich im neutralen Bleiacetatniederschlag und Trijieinsäure (acide trijiénique $C_3 H_6 O_5$) im basischen Bleiacetatniederschlag vorfinden. Ich habe diese Beobachtung nicht bestätigen können. Die Hexepinsäure hat sich mir, genau nach Maumené arbeitend, als ein Gemenge von Ameisen-, Essig- und Oxalsäure herausgestellt, und lässt mich alles vermuthen, dass auch die Trijieinsäure sich als bekannt herausstellen wird. Näheres behalte ich mir vor.

Ich schliesse diese noch so unvollständige Mittheilung, indem ich an die geehrten Hrn. Fachgenossen die Bitte richte, mir den weiteren Verlauf der Untersuchung überlassen zu wollen.

Lausanne, im März 1879.

145. L. F. Nilson: Ueber die Ytterbinerde.

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die für unsere Kenntniss der Gadolinitmetalle schon vorher so bedeutungsvolle Beobachtung, welche Berlin vor zwanzig Jahren gemacht hat, dass die Nitrate derselben bei erhöhter Temperatur einer verschiedenen Zersetzung unterworfen sind, ist neuerdings noch mehr fruchtbringend für die Wissenschaft geworden. Es gelang Berlin selbst auf Grund dieser Beobachtung die weisse Yttererde ganz frei von der begleitenden und von Mosander 1843 entdeckten rosarothen Erde darzustellen, und nachher Bahr und Bunsen und noch später Höglund die genannte, rosarothe Erde von Yttererde zu reinigen. Vor einigen Monaten entdeckte Marignac, dass dieses rosarothe, bisher Erbinerde genannte Oxyd nur ein Gemisch von zwei verschiedenen Erden war, von denen die eine schön rosenfarbig und durch ihre ausgezeichneten Absorptionslinien charakterisirt, die Erbinerde ist, während er die andere, weisse, bisher unbekannte, Ytterbinerde nennt. Die Menge der neuen Erde, die er zur Verfügung hatte, war jedoch zu gering um dieselbe völlig rein darstellen zu können; er hat indessen gute Gründe anzunehmen, dass die Ytterbinerde vollkommen weiss ist, keine Absorptionsbänder giebt, und dass ihr Molekulargewicht die Zahl 131 erreichen soll (ber. für die Formel Yb O).

Indem er aus Mangel an Material sich genöthigt sieht, eine ausführliche Untersuchung der neuen Erde aufzugeben, fordert er die

[1]) Bull. de la Société chimique 1872, XVIII, 49 und 169.

Chemiker auf, welche vielleicht im Besitze erheblicher Erbinquantitäten sind, seine Untersuchung zu verfolgen. Ich habe dieselbe um so lieber aufgenommen, als ich zur Zeit der Publication Marignac's eben im Begriffe war, zu einer Revision des Molekulargewichtes 129.7 zu schreiten, das Höglund seiner Erde beigelegt hat. Denn unter den von ihm in dieser Hinsicht untersuchten Produkten führt er vier an, die ein höheres Molekulargewicht hatten, nämlich 131.2, 130.4, 129.9 und 129.8, und dieser Umstand gab mir Grund zu der Vermuthung, dass man die partielle Zerlegung des Nitrats seiner Erde noch weier treiben könnte, um zuletzt eine höhere und constante Zahl zu erreichen.

Zu meiner Verfügung hatte ich, als ich diese Arbeit anfing, eine Quantität Erbinerde von 63 g und vom Molekulargew. 129.25, die theils aus Gadolinit theils aus Euxenit extrahirt war, genau nach demselben methodischen Gang, den Marignac in seinem Aufsatze beschreibt. Ich hörte aber in dem Augenblicke auf, die geschmolzene Nitratmasse zu erhitzen, als rothgelbe Dämpfe sich entwickelten oder wenigstens als die Masse nicht mehr leichtflüssig war, und bekam also stets krystallisirte, basische, immer erbinreichere Nitrate. Beim Versuche, dasselbe Verfahren anzuwenden, um die Ytterbinerde meinem Material zu entziehen, fand ich theils, dass das Molekulargewicht der Erde, die sich als krystallisirtes, basisches Nitrat absetzte, sich langsam zu 130.0, 130.2, 130.4 und endlich zu 130.57 (für eine geringe Menge) erhöhte, aber theils auch nach einer langen und mühsamen Arbeit, dass man auf diese Weise kaum ein reines Ytterbinpräparat erhalten konnte.

Nachher wandte ich Marignac's Methode unverändert und mit bestem Erfolge an. Nach 13 Zersetzungsreihen blieb ein basisches Nitrat zurück, das, in Salpetersäure gelöst, als geschmolzenes Nitrat nur zwei schwache Absorptionsstreifen im Grün und Roth erzeugte. Das Nitrat wurde mit sublimirter Oxalsäure gefällt und gab 3.5 g einer weissen Erde mit einem kaum merkbaren Stich ins Rothe. Ihr Molekulargewicht wurde zu 127.62—127.66 bestimmt.

1) 1.0238 g der Erde gaben 1.6656 g Sulfat,
2) 1.0302 g der Erde gaben 1.6758 g Sulfat.

Diese und die übrigen hier erwähnten Bestimmungen habe ich ausgeführt durch Lösen der Erde in Salpetersäure, Zufügen einer passenden Menge Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung zuerst im Wasserbade, dann auf dem Sandbade und zuletzt über freiem Feuer und bei einer solchen Temperatur, dass das gebildete Sulfat in Wasser vollkommen löslich war. Durch besondere Versuche hatte ich mich davon überzeugt, dass die angewandten Säuren durchaus rein waren.

Das Resultat der beiden Bestimmungen, die eine so überraschend niedrige Zahl wie 127.6 herbeiführten, würde ich mir nicht erklären können, wenn nicht eine andere Erde von einem weit geringeren

Molekulargewicht als die Ytterbinerde mit beigemischt wäre. Ich hatte nun die Aufgabe, die Anwesenheit einer solchen Erde zu zeigen, und diese, wenn möglich, in freiem Zustande darzustellen und zu charakterisiren. Der folgende Aufsatz behandelt diese Untersuchungen.

Nachdem ich das genannte Molekulargewicht der Erde statt des von Marignac angegebenen 131 gefunden hatte, hielt ich mich indessen veranlasst die Mutterlaugen zu untersuchen, aus denen die verschiedenen basischen Nitrate ausgeschieden waren. Die Resultate dieser Untersuchung finden sich in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Dieselbe umfasst nicht nur die 13 schon erwähnten Zersetzungsreihen, sondern auch 8 andere, die deshalb angestellt wurden, weil das Molekulargewicht der Erde, die sich dabei als unlösliches basisches Nitrat absetzt, immer niedriger wurde, während die Erde, welche in der Lösung zurückblieb, stets ungefähr dasselbe Molekulargewicht von 131 zeigte.

Zersetzungsreihe	Erde in der Mutterlauge		
	Gewicht	Molekulargewicht für RO	Farbe
1—2	6.2 g	128.48	rosenfarbig, mit einem Stich in's Gelbe
3—4	6.4	129.45	rosenfarbig
5—6	5.9	129.95	blass rosenfarbig
7—8	5.1	130.32	schwach rosenfarbig
9	1.7	131.09	weiss, mit einem Stich in's Rothe
10	1.4	131.75	weiss, mit einem schwachen Stich in's Rothe
11	1.4	131.23	weiss, mit einem sehr schwachen Stich in's Rothe
12	0.6	131.09	weiss, mit einem äusserst schwachen Stich in's Rothe
13	1.0	131.53	weiss, mit einem kaum merkbaren Stich in's Rothe
14	0.5249 g	131.35	
15	0.7051	131.64	
16	0.4827	131.62	weiss
17	0.3860	131.18	
18	0.3685	131.66	
19	0.2489	130.65	
20	0.1671	130.16	
21	0.1372	130.67	

Die Mutterlaugen 9—17 enthielten sämmtlich eine Erde, deren Molekulargewicht grösser als 131 war. Sie wurden vereinigt, nach Marignac's Methode abgetrieben und gaben nach 8 Zersetzungsreihen ungefähr 3.5 g einer Erde, deren geschmolzenes Nitrat nur einen einzigen, sehr schwachen Absorptionsstreifen im Spectrum oder

den letzten, verschwindenden Streifen der Erbinerde im Grün erzeugte. Die geringe, noch anwesende Erbinmenge hatte sich in den 8 Lösungen concentrirt und die rothe Farbe derselben trat besonders deutlich in dem geschmolzenen Nitrate hervor. Das Molekulargewicht dieser Erde wurde zu 131.63 bestimmt. Durch Abtreiben ihres Nitrats, wobei man in dem Augenblick zu erhitzen aufhörte, als die vorher geschmolzene Masse eine breiartige Consistenz annahm, gelang es leicht, die letzte Spur der Erbinerde daraus zu entfernen. In zwei verschiedenen Versuchen erhielt man so basische Nitrate, die eine Erde enthielten, deren Molekulargewicht zu 131.92—132.17 bestimmt wurde, denn

1) 0.7503 g Erde gaben 1.2053 g Sulfat,
2) 0.7119 g Erde gaben 1.1428 g Sulfat.

Das geschmolzene Nitrat dieser Erde erzeugte keine Spur eines Absorptionsstreifens im Spectrum und die Erde war also Ytterbin in voller Reinheit. Die Vermuthung Marignac's, dass die neue Erde kein Absorptionsphänomen erzeugen würde, ist damit durchaus bestätigt.

Die Erbinerde aller oben angeführten Autoren besteht ebensowohl wie Marignac's zum grössten Theil aus Ytterbin. Nimmt man mit ihm für die reine, wirkliche Erbinerde ein Molekulargewicht niedriger als 122 an, so muss mein ursprüngliches Material (129.25) wenigstens $\frac{4}{5}$ seines Gewichtes Ytterbinerde enthalten. Das Molekulargewicht der reinen Erbinerde ist aber wahrscheinlich weit niedriger als diese Zahl, und eine Erde = 129.7 enthält vielleicht nur einige wenige Procente der färbenden Erde. Da indessen ihre färbende Kraft so intensiv ist, dass man auch mit dem blossen Auge die geringste Spur davon, sowohl im geschmolzenen Nitrate als auch in der Ytterbinerde selbst, leicht entdecken kann, so wird sie ohne Zweifel in reinem Zustande ebenso intensive Absorptionsphänomene wie Didym verursachen. Ich kann also hoffen, aus meinem Material noch eine Ytterbinquantität auszuziehen, welche hinreichend ist, nicht nur um noch einmal völlig exacte Atomgewichtsbestimmungen zu unternehmen und damit zu bestätigen, dass das Atomgewicht des Ytterbiums um eine Einheit höher ist als Marignac es anzunehmen glaubte, 132 statt 131, oder richtiger, falls man auf Grund neuerer Untersuchungen diesen Grundstoff als vierwerthig und Sesquioxyd bildend betrachtet, 174 statt 172.5, sondern auch um die Chemie desselben im Allgemeinen studiren zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 12. März 1879.

146. F. L. Nilson: Ueber Scandium, ein neues Erdmetall.

(Eingegangen am 22. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich bei der im vorigen Aufsatze beschriebenen Bereitung von Ytterbin gefunden hatte, dass das Molekulargewicht einer Erde, die sich als unlösliches, basisches Nitrat ausgeschieden hatte, als die erhitzte Masse mit kochendem Wasser behandelt wurde, von der Zahl 131, die man nach Marignac's Angabe hätte erwarten können, zu der weit niedrigeren 127.6 herabging, so zog ich daraus den Schluss, dass eine fremde Erde von weit geringerem Molekulargewicht als 131 darin vorkommen müsste. Da Hr. Thalén, der die Gefälligkeit hatte, das Spectrum dieses Produktes zu untersuchen, hierbei einige Spectrallinien fand, die den schon bekannten Grundstoffen fremd waren, so sah ich mich veranlasst, zu versuchen, den anwesenden neuen Körper zu isoliren. Zu diesem Zwecke führte ich theils mehrere Abtreibungen der Nitrate und theils einige Molekulargewichtsbestimmungen der Erde aus, die sich als unlösliches, den neuen Körper enthaltendes, basisches Nitrat ausschied, und zwar nach den Methoden, die schon in meinem Aufsatze über die Ytterbinerde näher angegeben sind. Die Resultate habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt.

Die letzte Zersetzungsreihe	Gewicht der ausgeschiedenen Erde	Molekulargewichtsbestimmung der Erde		
		gewogene Erde	erhaltenes Sulfat	Molekulargewicht für RO
13	3.5 g	1.0238	1.6656	127.62
		1.0302	1.6748	127.66
17	1.4	0.7070	1.1679	122.72
19	0.73	0.7135	1.2014	116.99
20	0.53	0.5129	0.8765	112 85
21	0.35	0 3298	0.5791	105.83

Nach dem zuletzt angeführten Abtreiben wurde also das Molekulargewicht des Produktes nicht weniger als 26 Einheiten niedriger als das der Ytterbinerde zukommende 132 gefunden, aber nichtsdestoweniger war dasselbe mit dieser Erde verunreinigt. Mit dem geringen noch rückständigen Material konnte ich kaum versuchen, durch erneuertes Abtreiben das Oxyd zu reinigen. Eine solche Reinigung, obwohl sehr wünschenswerth, hatte ich auch nicht nöthig, um darzuthun, dass das Oxyd eines bisher unbekannten Grundstoffes in der That mit der Ytterbinerde vermischt war, da die Spectrallinien des auch in unreinem Zustande untersuchten Körpers, wie aus folgender Mittheilung erhellt, genügend seine Natur eines Grundstoffes beweisen.

„Dans la recherche spectrale d'une terre nouvelle, retirée de l'erbine par Mr. L. F. Nilson, j'ai trouvé les raies suivantes propres pour le spectre de ce corps. Les numeros, donnés ci-dessous, indiquent, en mesure millimetrique, des cent-millièmes de la longueur d'onde.

couleurs des rayons	longeur d'onde	intensité	remarques
orangé	6078.5	3	large et nebuleuse
	6072.5	3	
	6054	5	nebuleuse
	6035	2	
	6019	4	nebuleuse
jaune	5736	6	
	5729	6	
	5719	4	très fines et claires
	5710.5	4	
	5700	4	
	5686	4	
	5671	4	
	5657.5	4	
	5526	2	forte
vert	5089	6	fines
	5084.5	5	
	5082.3	4	
	5081	3	
	5030	3	
bleu	4742.5	3	
	4739	4	
	4736.5	5	
	4733	5	
indigo	4404	1	
	4373	1	
	4323	1	
	4319	1	
	4313	1	
	4245.5	1	

Faute de lumière solaire on n'a pas peu déterminer les raies les plus faibles.

Outre ces raies j'en ai aussi observé plusieurs, qui se retrouvent dans le spectre de l'ytterbium et qui ont été déjà indiquées dans le spectre de l'erbine, préparé par Mr. Höglund.

A la recherche mentionnée j'ai employé: l'appareil d'induction de Ruhmkorff, grand modèle, 8 élements de Bunsen, 2 bouteilles de Leyde, 2 prismes de flint à 60° et le grand spectroscope, qui j'ai décrit autrefoi.[1]) Pour déterminer exactement la situation des raies des deux corps, l'ytterbium et l'élement nouveau, j'ai employé deux excitateurs, placés devant la fente du spectroscope, qui fut muni d'un

[1]) Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. scient. Upsal. Ser. III. Vol. VI (1868).

petit prisme, et de cette manière il fut aisé de comparer entre eux les deux spectres, placés l'un au dessus de l'autre dans le champ de vision de la lunette. L'enregistrement dans le spectre solaire fut exécuté quelques jours d'avance, le 7 et le 10 Mars, et ainsi je pense, que les déterminations des raies ne puissent dévier que très peu du vrai, quoique elles ne prétendent que d'être approximatives.

Upsala, le 11 Mars 1879. Rob. Thalén."

Für den so charakterisirten Grundstoff schlage ich den Namen Scandium vor, mit Rücksicht darauf, dass derselbe im Gadolinit oder Euxenit vorkommt, Mineralien, die bisher nur auf der scandinavischen Halbinsel gefunden wurden.

In Bezug auf seine chemischen Eigenschaften weiss ich für den Augenblick nur, dass derselbe eine weisse Erde giebt, deren Lösungen keine Absorptionsstreifen im Spectrum erzeugen; dass die geglühte Erde nur langsam von verdünnter Salpetersäure, auch beim Kochen, angegriffen und gelöst wird, leichter von Salzsäure; dass die Nitratlösung vollständig von Oxalsäure gefällt wird; dass das Nitrat sehr leicht und, wie es scheint, vollständig zerlegt wird bei einer Temperatur, wo Ytterbiumnitrat nur theilweise in basisches Nitrat verwandelt wird; dass die Erde ein Sulfat bildet, das bei höherer Temperatur und unter denselben Umständen wie die Sulfate der Gadolinit- und Ceritmetalle beständig ist; dass dieses Sulfat, wie die eben genannten, bleim Glühen vor dem Gebläse mit Ammoniumcarbonat vollständig und leicht zerlegt wird; dass das Atomgewicht des Scandiums niedriger als 90 sein muss, berechnet für die Erde ScO, da die beim letzten Abtreiben erhaltene Erde noch ein wenig Ytterbin enthielt. Da indessen alle Spectrallinien dieses Präparates sehr klar und deutlich hervortraten und unter denen einige charakteristische, die man vorher nicht beobachten konnte, so dürfte man wohl daraus schliessen können, dass das Atomgewicht nur wenig niedriger sein wird, als das Minimum, das ich gegenwärtig erreicht habe.

Es ist zwar zu früh, sich über die Affinitäten des neuen Körpers oder über seine Stellung unter den übrigen Elementen zu äussern, ich kann aber nicht umhin, auch auf Grund der oben angegebenen beschränkten Kenntniss seiner chemischen Eigenschaften, die ich gegenwärtig besitze, einige Schlüsse in dieser Hinsicht zu ziehen.

Da das Scandiumnitrat bei erhöhter Temperatur sich so leicht zerlegt, dass die Ytterbinerde bei den Zersetzungsreihen 13—21, wie in meinem Aufsatz über Ytterbinerde angegeben ist, beinahe rein in den Mutterlaugen blieb, während die Scandinerde sich in den unlöslichen Rückständen ausschied, so ist es wohl nicht möglich, dass die Erde die Formel ScO haben kann. Ebensowenig dürfte dieselbe eine der Ytterbinerde analoge Zusammensetzung Sc_2O_3 besitzen oder

mit anderen Worten Scandium nicht der Gruppe der Gadolinitmetalle angehören. Denn die Nitrate dieser Metalle werden um so viel leichter zerlegt, je grösser das Atomgewicht des eingehenden Elementes ist, oder die Basicität der Erde nimmt mit steigendem Atomgewicht zu. Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, dass der Erde die Formel ScO_2 zukommt und dass Scandium unter die vierwerthigen Metalle zu rechnen ist. Es würde dann seinen Platz zwischen Zinn und Thorium einnehmen und mit einem Atomgewicht von etwa 170 die Lücke ausfüllen, welche bisher zwischen den Atomgewichten dieser beiden Grundstoffe existirt, 118—234.

Die Erde, aus welcher ich das Scandium ausgezogen habe, stammt, wie erwähnt, aus zwei Mineralien, Gadolinit und Euxenit. Da Marignac nur eine fortwährende Steigerung des Atomgewichtes seines Präparates beobachtet hat, das er aus Gadolinit darstellte, so wäre ich zu der Meinung geneigt, dass Scandium nur in dem letzteren Minerale vorkommt, insofern nicht Hr. Thalén die interessante Beobachtung gemacht hätte, dass eine Spectrallinie, welche gemeinsam für die von ihm untersuchten und aus Gadolinit stammenden Erbium- und Yttriumpräparate von Höglund und Cleve, dem Spectrum des Scandiums angehörte ohne im Spectrum des Ytterbiums gleichzeitig sichtbar zu sein. Da nun Hr. Cleve 10 kg Gadolinit in Arbeit genommen hat, und ich bald eine erhebliche Menge Euxenit bearbeiten kann, so dürfte die Frage nach dem Vorkommen des Scandiums bald gelöst werden.

Ich schliesse diesen Aufsatz, indem ich Hrn. Prof. Thalén meinen verbindlichsten Dank für die Spectraluntersuchungen sage, die er mit meinen verschiedenen, scandiumhaltigen Präparaten die Güte gehabt hat, auszuführen. Da ich bisher nur eine sehr geringe Quantität des neuen Körpers zur Verfügung hatte, die von Ytterbinerde gereinigt vielleicht 0.25 g Erde betragen würde, so hätte ich unmöglich ohne seine kräftige Mitwirkung schon jetzt die Natur dieses Körpers als eines Grundstoffes beweisen können. Indessen hoffe ich binnen Kurzem reine Chloride sowohl von Ytterbium als von Scandium ihm überreichen zu können, und die Wissenschaft wird also mit seiner ausführlichen Untersuchung über die Spectra der beiden letzt entdeckten Grundstoffe bald bereichert werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 12. März 1879.

---

147. H. Precht: Die Bestandtheile der brennbaren Gase in den Kalisalzbergwerken bei Stassfurt.

(Eingegangen am 24. März.)

In den bis jetzt eröffneten Kalisalzbergwerken der Umgegend von Stassfurt sind an verschiedenen Punkten grosse Mengen brennbarer Gase wahrgenommen, welche durch Vermischen mit atmosphärischer

Luft schlagende Wetter bilden und zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben können. Häufig entzünden sich die Gase bei den mittelst Pulver bewirkten Sprengungen der Salze und brennen dann in kleineren oder grösseren Flammen ruhig fort. Das Auftreten der Gase ist verschieden, in den mittleren Schichten häufiger als am Hangenden und Liegenden, grosse Ausströmungen finden jedoch selten statt und nur dort, wo sich viel Gas in Klüften und Hohlräumen unter starkem Drucke ansammeln konnte. Bei der ersten Durchörterung der Kalisalze war die Erscheinung brennender Gase im Salzbergwerke zu Stassfurt häufig zu beobachten, in Duglashall, bei Westeregern, brannte in 256 m Tiefe eine 1.5 m hohe Flamme continuirlich von April bis Juni 1875, und im Kalisalzbergwerke Neu-Stassfurt wurde am 30. December 1878 auf der 300 m tiefen Sohle nördlich vom Schachte eine fast gleich grosse Flamme angefahren, welche, nach und nach kleiner werdend, etwa 2 Monate brannte. An diesem Orte, auf der nächst oberen Sohle wurde das Ausströmen aus einer durch den Wassergehalt der Luft aus dem Carnallit gebildeten Chlormagnesiumlauge bemerkbar, wodurch eine bequeme Gelegenheit geboten war, das Gas in Flaschen vollkommen luftfrei aufzufangen. Als Mittel von 2 Analysen erhielt ich folgende Zahlen [1]).

Wasserstoff	93.053	Volumproc.
Methylwasserstoff . . .	0.778	-
Stickstoff	5.804	-
Kohlensäure	0.180	-
Sauerstoff	0.185	-
Kohlenoxyd	Spur.	
	100.000	Volumproc.

Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff konnten in dem Gase nicht nachgewiesen werden. Das Gas ist ge-

[1]) Der Stickstoff wurde volumetrisch nach Dumas bestimmt, indem ein gemessenes Volum Gas durch ein glühendes Rohr mit Kupferoxyd geleitet wurde, aus welchem die Luft sorgfältig durch Kohlensäure verdrängt war. 850 ccm, gemessen bei 18° C. und 755 mm Druck = 776.5 ccm reducirt, enthielten 48.1 ccm, von 17° C. und 755 mm Druck = 44.14 ccm reducirt, daraus ergiebt sich 5.684 Volumprocente N. Ein anderer Versuch ergab 5.924 Volumproc., Mittel 5.804 Volumproc.

In Ermangelung an Apparaten zu gasometrischen Analysen wurde die Wasserstoffbestimmung ebenfalls durch Verbrennung mit Kupferoxyd vorgenommen. 1872 ccm Gas von 18° C. und 762 mm Druck = 1723.6 ccm reducirt gaben 1.276 g H_2O = 1585.6 ccm oder 91.99 Volumproc. Die Unsicherheit dieser Methode in Betreff der Messung des angewandten Volums lässt ein zuverlässiges Resultat nicht erwarten; es muss deshalb die Zahl 93.053 pCt., die Differenz der Summe der übrigen Gase von 100, als die richtigere angesehen werden.

Derselbe Versuch ergab eine Gewichtszunahme des Kaliapparats von 32.5 mg, davon sind 6.1 mg CO_2 im Gase vorhanden, also 26.4 mg = 13.4 ccm als Kohlenwasserstoff. Ein Volum Kohlensäure als ein gleiches Volum Methylwasserstoff betrachtet, ergiebt 0.778 Volumproc. Die Kohlensäure wurde bestimmt durch Absorption mittelst Barythydrat; 16.55 l gaben 58.7 mg CO_2 = 0.180 Volumproc. Der Sauerstoff wurde qualitativ durch Manganoxydul nachgewiesen. Das Gas wurde in der Grube

ruchlos; mit Platinschwamm und Luft in Berührung gebracht, entzündet es sich, durch Einwirkung von Bromdampf konnte kein flüssiges Substitutionsprodukt erhalten werden. Das spec. Gewicht des Gases betrug:

Berechnet aus der Zusammensetzung	0.1251,
ermittelt durch Wägung	0.121 ,
- durch die Ausströmungsgeschwindigkeit verglichen mit Luft	0.133.

Schon früher sind Analysen der Gase aus den Kalisalzen bekannt geworden. Reichardt[1]) giebt folgende Zusammensetzung eines explosirenden Gases an, welches sich aus dem Grubenwasser entwickelte:

	I.	II.	
Sumpfgas . .	8.26	8.96	Volumproc.
Wasserstoff .	2.98	3.07	-
Stickstoff . .	68.33	70.77	-
Sauerstoff . .	20.93	17.70	- .

F. Bischof[2]) hat durch Auflösen von Carnallit ein Gas erhalten, welches vorzugsweise aus Kohlenwasserstoff bestand:

Kohlenwasserstoff	85	Volumproc.
Kohlensäure	3	-
Atmosphärische Luft . . .	12	-

In Folge dieser verschiedenen Angaben untersuchte ich ein Gas, welches beim Auflösen von Abraumsalz mittelst Dampf gesammelt war; der erste Theil des Gases ging verloren, um das Lösegefäss wenigstens theilweise luftfrei zu erhalten. Die Quantität des Gases betrug kaum 0.1 Volumproc. zum Abraumsalze, die Analyse ergab 25.7 Volumproc. Kohlensäure, 2.5 Volumproc. Kohlenwasserstoff und 3.8 Volumproc. Wasserstoff. Das Gas hat einen widerlich unangenehmen Geruch. Man sieht also, dass das Gas, welches durch Auflösen von Salz erhalten wird, eine andere Zusammensetzung hat, als das frei ausströmende; das Kohlenwasserstoffgas ist jedenfalls als Resultat der vermodernden organischen Reste anzusehen, während der Ursprung des Wasserstoffs unklar bleibt. Bei dem geringen Ge-

---

stundenlang durch eine Flasche geleitet, welche Kalilauge und einen mit Manganchlorür getränkten Papierstreifen enthielt, nachdem Manganoxydul auf dem Papiere gebildet war, färbte sich dasselbe nach etwa 30 Minuten schwach braun. Quantitativ wurde der Sauerstoff bestimmt durch Ueberleiten des getrockneten Gases über glühenden Platinschwamm, wodurch eine Vereinigung des Sauerstoffs mit dem in grossem Ueberschuss vorhandenem Wasserstoff zu Wasser erzielt wurde. 11.24 l gaben 33.5 mg H_2O = 20.8 ccm = 0.185 Volumproc. Sauerstoff. Kohlenoxyd war nachweisbar mittelst einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure.

[1]) Arch. Pharm. 103, p. 347. J. B. 1860, p. 830. Hr. Prof. Reichert hatte die Güte durch briefliche Mittheilung specielle Angaben mir zukommen zu lassen. Ich habe hier auf einen Druckfehler der Originalabhandlung aufmerksam zu machen, in Analyse I: lies 68.33 statt 60.33 und 20.93 statt 28.93.

[2]) F. Bischof: Die Steinsalzbergwerke bei Stassfurt, S. 31.

halt des Carnallits an unlöslicher, verbrennbarer Substanz, Bischoff giebt solchen zu 0.0024 pCt. an, und bei den verhältnissmässig grossen Mengen frei ausströmenden Wasserstoffs ist die Entstehung dieses Gases als eines weitgehenden Zersetzungsproduktes der organischen Substanz unwahrscheinlich, man ist vielmehr genöthigt, sich nach einem anderen Ursprunge umzusehen, und ich möchte hier eine Reaction der Bildung des Wasserstoffs anführen, deren Beweiskraft allerdings abzuwarten bleibt.

Bekanntlich findet sich das Eisen in den Abraumsalzen als Eisenoxyd und zwar nur in dem Carnallit, während die in demselben eingeschlossenen Kieserit- und Steinsalzschichten eisenfrei sind. In Folge dieser ungleichmässigen Vertheilung muss man annehmen, dass bei der Bildung der Kalisalzlager das Eisen in einer Verbindung mit dem Kalium vorhanden war, denn eine Ablagerung als Eisenoxyd würde in allen Schichten gleichmässig erfolgt sein. Die einzige im Carnallit bildungsfähige Verbindung ist Eisenchlorür-Chlorkalium, $2\,KCl, FeCl_2, 2\,H_2O$, dagegen ist es mir nicht gelungen eine Verbindung von Eisenchlorür mit Chlornatrium durch Zusammenkrystalliren beider Salze darzustellen. An einzelnen Punkten, welche durch ihre Umgebung den zersetzenden Einflüssen weniger ausgesetzt waren, oder in Mineralien, welche eine grosse Beständigkeit zeigen, findet sich noch jetzt Eisenchlorür. So wurden in dem Salzthone von Duglashall bei Westeregern [1]) Einlagerungen bis zu 10 cm Durchmesser eines grobkörnigen, durch Eisenchlorür hellgrün gefärbten Steinsalzes angetroffen, welches sich an der Luft bald mit einer braunen Rinde bedeckte durch Uebergang des Eisenchlorürs in Eisenoxydhydrat und Eisenchlorid. Da die Steinsalzeinlagerungen in dem Salzthone stets Chlorkalium enthalten, so ist auch hier die Existenz eines Doppelsalzes von Eisenchlorür mit Chlorkalium wahrscheinlich. Die hellgrüne Farbe der Boracitkrystalle rührt von Eisenchlorür her, und Eisenboracit besteht aus borsaurem Eisenoxydul, borsaurer Magnesia und Chlormagnesium. Wenn somit die vormalige Existenz von Eisenchlorür als wahrscheinlich angesehen werden darf, so ist die Entstehung des Wasserstoffs mit demselben Grade der Wahrscheinlichkeit bewiesen, denn die Oxydation bei Luftabschluss konnte nur nach folgender Gleichung vor sich gehn:

$$6\,FeCl_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe_2Cl_6 + F_2O_3 + 6\,H.$$

Das hierbei entstehende Eisenchlorid ist jetzt in den Abraumsalzen nicht mehr nachweisbar, es muss mit anderen Salzen eine Umsetzung erlitten haben, worüber gegenwärtig eine Aufklärung schwer zu finden sein wird, denn nur ein kleiner Theil kam mit dem bei der Vermoderung der organischen Substanz sich bildenden Ammoniak in Wech-

[1]) Ochsenius: Bildung der Salzlager, S. 94.

selwirkung getreten sein. Die Bedingungen zur Oxydation des Eisenchlorürs auf Kosten des Wassers sind uns ebenfalls unklar, aus anderen Gründen [1]) glaubt man, dass das Salzlager eine vorübergehende Temperaturerhöhung erlitten hat, welche allerdings auch auf die hier betrachtete Zersetzung fördernd einwirken konnte.

Ich möchte durch die hier mitgetheilte Hypothese eine Anregung zur weiteren Discussion gegeben haben, hoffentlich wird dann die Wissenschaft durch nähere Forschung in den Besitz eines exacten Beweises über die Entstehung des Wasserstoffs gelangen.

---

148. H. Schröder: Dichtigkeitsmessungen fester organischer Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1. Ich habe im Laufe des verflossenen Jahres die Dichtigkeit einer grösseren Zahl organischer Körper bestimmt, deren Resultate ich hier mittheile. Die Methode der Bestimmung ist die in Pogg. Annal. Bd. 106, S. 226 bis 240 von mir beschriebene. Die Wägungen sind in der Regel auf den leeren Raum reducirt. Die Dichtigkeiten sind auf Wasser von 4° C. bezogen.

Die Dichtigkeitsbestimmung organischer Körper ist oft recht schwierig wegen ihrer Auflöslichkeit in allen zur Bestimmung verwendbaren Flüssigkeiten. Es gelingt nicht immer leicht, durch die Wägung in gesättigten Lösungen völlig übereinstimmende Resultate zu erhalten. In den meisten Fällen, wenn Alkohol, Benzol, Aether, Petroleumäther u. s. w. nicht anwendbar sind, hat sich die Wägung in fettem Oel am besten bewährt. Ich wäge, wie l. c. beschrieben, in einem an einem Haar hängenden Glasröhrchen. Nach dem Rühren mit fettem Oel muss man noch 24 Stunden stehen lassen, weil das Absetzen und das Aufsteigen der Luftblasen sehr langsam stattfindet, ehe man die Wägung unter Oel vornehmen kann. Das Lästigste bei der Wägung in fettem Oel ist die Schwierigkeit der Reinigung aller Gefässe.

Musste ich in gesättigten Lösungen wägen, so habe ich nur, wenn ich nicht Substanz genug hatte, um eine grössere Menge gesättigter Lösung darzustellen, die Wägung im Picnometer vorgenommen. In diesen Fällen habe ich nicht auf den leeren Raum reducirt.

Wenn ich von einem Präperate nichts über seine Quelle weiter angebe, dann habe ich es von Kahlbaum bezogen.

§ 2. Meine Messungen sind:

---

[1]) Bischof: Steinsalzlager bei Stassfurt, S. 71.

1. Reiner farbloser Candiszucker der Apotheken = $C_{12}H_{22}O_{11}$; m = 342. In Benzol. In ganzen Krystallen s = 1.588; v = 215.4; gepulvert s = 1.588; v = 215.4. Joule und Playfair haben erhalten s = 1.593; v = 214.8.

2. Reinster Milchzucker der Materialhandlungen = $C_{12}H_{24}O_{12}$; v = 360. In Benzol; s = 1.525; v = 236.1. Joule und Playfair fanden s = 1.534; v = 234.8.

3. Mannit = $C_6H_{14}O_6$; m = 182. Feine Nadeln. Ein reines Präparat der Karlsruher Sammlung gab gepulvert in Benzol s = 1.489; v = 122.2. Ein Präparat von Kahlbaum gab mir ebenso: In Krystallnadeln s = 1.486; v = 122.5; gepulvert: s = 1.485; v = 122.6. Prunier bestimmte s = 1.521; v = 119.7; eine beträchtliche Differenz, deren Ursache mir unbekannt ist.

4. Erythrit = $C_4H_{10}O_4$; m = 122. In Benzol, gepulvert s = 1.452 bis 1.449; v = 84.0 bis 84.2.

5. Carbamid (Harnstoff) = $CO.N_2H_4$; m = 60. Gepulvert: In Benzol s = 1.333; v = 45.0. In Olivenöl s = 1.323; v = 45.3. Proust fand s = 1.35; v = 44.4.

6. Sulfocarbamid, Thioharnstoff = $CS.N_2H_4$; m = 76. Gepulvert in Benzol s = 1.406; v = 54.1.

7. Oxamid = $C_2O_2.N_2H_4$; m = 88. In gesättigter alkoholischer Lösung s = 1.657 bis 1.627; v = 53.1 bis 54.1. In Benzol s = 1.667; v = 52.8.

8. Acetamid = $C_2H_3O.NH_2$; v = 59. Wird, weil es sehr hygroskopisch ist, nach Trocknen über H_2SO_4, unmittelbar in vorher abgewogenes Mohnöl gebracht. In Mohnöl s = 1.159; v = 50.9. Mendius fand s = 1.13 bis 1.11 und v = 52.2 bis 53.2.

9. Propionamid = $C_3H_5O.NH_2$; m = 73. Wie Acetamid behandelt. In Olivenöl s = 1.037 bis 1.030; v = 70.4 bis 70.9.

10. Chloralhydrat = $C_2HCl_3O.H_2O$; m = 165.5. Gepulvert in Benzol s = 1.818; v = 91.0. In Krystallen s = 1.848; v = 89.6.

11. Butylchloralhydrat = $C_4H_5Cl_3O.H_2O$; m = 193.5. Dünne Blättchen. In Benzol s = 1.695 bis 1.693; v = 114.2 bis 114.3.

12. Tetramethylammoniumjodid = $(CH_3)_4.NJ$; m = 201. In Benzol s = 1.844 bis 1.838; v = 109.1 bis 109.4. Miss Owens fand s = 1.831 bis 1.827; v = 109.8 bis 110.0.

13. Teträthylammoniumjodid = $(C_2H_5)_4.NJ$; m = 257. In Benzol in 3 Wägungen s = 1.561; s = 1.559 und s = 1.556 entsprechend: v = 164.6; v = 164.9 und v = 165.1.

14. Benzoësäure = $C_7H_6O_2$; m = 122. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1.297 bis 1.288; v = 94.1 bis 94.7. In Olivenöl s = 1.291; v = 94.5. Kopp fand v = 94.6.

15. **Hydrochinon** = $C_6H_4(OH)_2$; m = 110. (1,4 Parastellung.) In gesättigter wässeriger Lösung in ganzen Krystallnadeln: s = 1.328 bis 1.324; v = 82.6 bis 83.1.

16. **Brenzcatechin** = $C_6H_4(OH)_2$; m = 110. (1,2 Orthostellung.) **Oxyphensäure**. In Petroleumäther, worin es sehr schwer löslich ist s = 1.348 bis 1.340; v = 81.6 bis 82.1.

17. **Resorcin** = $C_6H_4.(OH)_2$; m = 110. (1, 3 Metastellung.) Ebenso in Petroleumäther; gepulvert s = 1.289 bis 1.276; v = 85.3 bis 86.2. **Calderon** fand v = 86.4.

18. **Pyrogallussäure** = $C_6H_6O_3$; m = 126. Gepulvert: In Mohnöl s = 1.463 bis 1.443; v = 86.1 bis 87.3.

19. **Orthonitrophenol** = $C_6H_5NO_2.O$; m = 139. Nach Wägung in gesättigter wässeriger Lösung geschmolzen, und nach dem Erstaren in solcher gewogen; s = 1.451 bis 1.443; v = 95.8 bis 96.3.

20. **Paranitrophenol** = $C_6H_5.NO_2.O$; m = 139. Ebenso behandelt: s = 1.469 bis 1.467; v = 94.5 bis 94.7.

21. **Trinitrophenol, Pikrinsäure** = $C_6H_3.N_3O_6.O$; m = 229. Gepulvert. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1.777 bis 1.750; v = 129.0 bis 130.9.

22. **Paradichlorbenzol** = $C_6H_4Cl_2$; m = 147. Nach Wägung unter Wasser geschmolzen, und nach dem Erstarren unter Wasser gewogen: s = 1.467; v = 100.2. **Gutfleisch** fand s = 1.458; v = 100.9.

23. **Paradibrombenzol** = $C_6H_4Br_2$; m = 236. Ebenso behandelt: s = 2.222 bis 2.218; v = 106.2 bis 106.4.

24. **Paranitranilin** = $C_6H_4.NH_2.NO_2$; m = 138. Giebt ein sehr feinkörniges Pulver. In Olivenöl s = 1.433; v = 96.3. In Benzol, welches davon schwach gelb gefärbt wird, s = 1.415; v = 97.5.

25. **Metanitranilin** = $C_6H_4.NH_2.NO_2$; m = 138. Giebt ein feinfasriges Pulver. In Olivenöl s = 1.430; v = 96.5.

26. **Azobenzol** = $(C_6H_5)_2.N_2$; m = 182. In gesättigter weingeistiger Lösung: In 4 nicht scharf stimmenden Versuchen: s = 1.223; v = 148.8; s = 1.180; v = 154.3; s = 1.212; v = 150.2 und s = 1.196; v = 152.2; i. M. s = 1.202; v = 151.4

27. **Diphenylamin** = $(C_6H_5)_2.NH$; m = 169. In gesättigter weingeistiger Lösung s = 1.161 bis 1.156; v = 145.6 bis 146.3.

28. **Kaliumisocyanat** = CNOK; m = 81. Gepulvert in Benzol s = 2.056; v = 39.4. **Mendius** fand v = 2.048; v = 39.5.

29. **Quecksilbermethylchlorid** = $HgCH_3Cl$; m = 250.5. In Olivenöl: In Blättchen s = 4.063; v = 61.7; fein gepulvert s = 4.063; v = 61.7.

30. **Quecksilberäthylchlorid** = HgC_2H_5Cl; m = 264.5. In Alkohol, gepulvert s = 3.503; v = 75.5. In Krystallen s = 3.461; v = 76.4.

31. Quecksilberdiphenyl = $Hg(C_6H_5)_2$; m = 354. In Olivenöl s = 2.340 bis 2.324; v = 151.3 bis 152.3. Ein anderes Präparat in Petroleumäther s = 2.290; v = 154.7.

32. Quecksilberdinaphthyl = $Hg(C_{10}H_7)_2$; m = 454. Ich verdanke das Präparat Hrn. Dr. Kelbe. Gepulvert in Alkohol s = 1.944; v = 233.6. In Benzol s = 1.926 bis 1.918; v = 235.7 bis 236.7.

33. Phenylphosphinsäure (Phosphenylsäure) = $C_6H_7PO_3$; m = 158. Ich verdanke das Präparat Hrn. Prof. Michaëlis. In Benzol. In Krystallen s = 1.475; v = 107.1; gepulvert s = 1.475; v = 107.1.

34. Phenylarsinsäure = $C_6H_7AsO_3$; m = 202. Ebenfalls von Michaëlis. In Benzol. In Krystallen s = 1.760; v = 114.8. Gepulvert: s 1.805 bis 1.803; v = 111.9 bis 112.1.

35. Diphenylphosphinsäure = $C_{12}H_{11}PO_2$; m = 218. Von Michaëlis. In Olivenöl. In Krystallen s = 1.331; v = 163.8. Gepulvert: s = 1.347; v = 161.9.

36. Diphenylarsinsäure = $C_{12}H_{11}AsO_2$; m = 262. Von Michaëlis. Gepulvert in Wasser s = 1.545; v = 169.6.

37. Naphthylphosphinsäure = $C_{10}H_9PO_3$; m = 208. Von Kelbe. In Olivenöl. In Krystallen s = 1.435; v = 145.0; gepulvert in Benzol s = 1.445; v = 144.0.

38. Naphthylphosphorige Säure = $C_{10}H_9PO_2$; m = 192. Von Kelbe. Gepulvert in Benzol s = 1.377; v = 139.5.

Nach dem Schmelzen und Erstarren gepulvert in Olivenöl s = 1.441; v = 133.3. Hat also durch Schmelzen eine Veränderung erlitten.

39. Oxalsaures Calcium = $CaC_2O_4 . H_2O$; m = 146. Das bei 110° getrocknete Salz hat nach Fresenius diese Zusammensetzung. Ein eigenes Präparat gab in Benzol s = 2.200; v = 65.0. Ein Präparat des Hrn. Philipp gab s = 2.182 bis 2.181; v = 66.9.

40. Benzoësaures Barium = $Ba(C_7H_5O_2)_2 . 3H_2O$; m = 433. Eigenes Präparat. Lufttrocken in Benzol s = 1.808 bis 1.792; v = 239.6 bis 241.6.

41. Bariumacetat = $BaC_4H_6O_4$; m = 255. Scheint bei 105° noch nicht alles Wasser zu verlieren. Bei 105 bis 110° entwässertes gab i. M. s = 2.316. Bei 130 bis 140° entwässertes gab ein schneeweisses, hartes Pulver. In Benzol s = 2.440; v = 104.5.

42. Zimmtsaures Silber = $C_9H_7AgO_2$; m = 255. Ich verdanke es Hrn. Prof. Erlenmeyer. Umkrystallisirt gab dasselbe bei der Analyse 42.35 pCt. Silber; die Rechnung verlangt 42.25 pCt.

In Alkohol i. M. aus 2 Versuchen s = 2.073; v = 123.1.

§ 3. Aus diesen Beobachtungen stellen sich nun einige Regelmässigkeiten schon jetzt heraus.

Ich habe zuerst für die Silbersalze der Fettsäurereihe, dann für die ätherschwefelsauren Salze des Kaliums und Bariums u. s. f. nachgewiesen, dass für jedes CH_2 in der Zusammensetzung das Volum um 3 Steren, entsprechend $C^1_1 H^2_2$ zunimmt, und dass überhaupt die Elemente C, H, O und N im festen Zustande im Allgemeinen mit gleicher Raumerfüllung einer Stere vorkommen. Es bestätigt sich nun die gleiche Thatsache aus vorstehenden Wägungen auch für die nachfolgenden Beziehungen:

1. Acetamid und Propionamid differiren, der Zusammensetzungsdifferenz $C^1_1 H^2_2$ entsprechend, normal um 3×5 bis 3×6 im Volum, also um 3 Steren.

2. Naphthylphosphinsäure $= C_{10}H_9PO_3$ und Naphthylphosphorige Säure $= C_{10}H_9PO_2$ unterscheiden sich, dem O^1_1 entsprechend, um eine Stere.

3. Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure scheint zur Benzoësäure in normaler Volumbeziehung zu stehen, denn ich habe erhalten:

Zimmtsaures Silber $= C_9H_7AgO_2 = 123.1$
Benzoësaures Silber $= C_7H_5AgO_2 = 101.5 - 102.7$ (d. Ber. IX, 1889)
giebt $C_2H_2 = 21.6 = 4 \times \overline{5.4}$.

Die Differenz beträgt also 4 Steren, der Zusammensetzungsdifferenz $C^2_2 H^2_2$ normal entsprechend.

4. Für das Barium habe ich nachgewiesen, dass seine Stere $= \overline{5.85}$, und dass es in der Regel in seinen Salzen als Ba^4_1 vorkommt. Nun ergiebt sich für wasserfreies Bariumacetat $Ba^4_1 C^4_4 H^6_6 O^4_4 = 18 \times \overline{5.85} = 105.30$ nahe w. beob.

Die Elemente der Essigsäure nehmen also alle normal den Raum einer Stere ein. Direct ergiebt sich aus dem Acetat und Formiat

$Ba C_4 H_6 O_4 = 104.5$ (41)
$Ba C_2 H_2 O_4 = 70.3$ (diese Berichte XI, 2079)
also $C_2 H_4 = 34.2 = 6 \times \overline{5.7}$,

d. i. 6 Steren entsprechend $C^2_2 H^4_4$.

§ 4. Es stellen sich ausserdem einige sehr lehrreiche Isosterismen heraus. Isoster sind:

1. Oxamid $= C_2O_2N_2H_4$ und Sulfocarbamid $= CSN_2H_4 = 53$ bis 54.

2. Benzoësäure $= C_7 H_6 O_2$ und Paranitrophenol $= C_6 H_5 NO_2 O = 94.6$.

3. Paranitranilin $= C_6 H_4 NH_2 NO_2$ und Orthonitrophenol $= C_6 H_5 NO_2 O = 96$ etwa.

4. Resorcin $= C_6H_6O_2$ und Pyrogallussäure $= C_6H_6O_3 = 86$ etwa.

5. Azobenzol $= (C_6 H_5)_2 N_2$ und Quecksilberdiphenyl $= (C_6 H_5)_2 Hg = 151$ bis 152.

Ebenso scheinen isoster:

6. Paranitranilin = $C_6H_4NH_2NO_2$ und Metanitranilin = $C_6H_4NH_2NO_2$ = 96.5 etwa.

7. Hydrochinon = $C_6H_4(OH)_2$ und Brenzcatechin = $C_6H_4(OH)_2$ = 82 bis 83.

§ 5. Weitere Schlüsse sind aus den vorgelegten Beobachtungen vorerst noch nicht zu ziehen. Eine Ausnahme macht nur die nachfolgende Gruppe von Verbindungen mit dem Benzolkern oder von Benzolderivaten, für welche sich eine sehr merkwürdige Regelmässigkeit ergiebt.

In der That hat man die Reihe:

1. Hydrochinon = $C_6H_6O_2$ = 82.8	$11.8 = 2 \times \overline{5.9}$
2. Paranitrophenol = $C_6H_5NO_2O$ = 94.6	
3. Benzoësäure = $C_7H_6O_2$ = 94.6	$\overline{5.9}$
4. Paradichlorbenzol = $C_6H_4Cl_2$ = 100.5	$\overline{5.9}$
5. Paradibrombenzol = $C_6H_4Br_2$ = 106.4	$23.6 = 4 \times \overline{5.9}$.
6. Trinitrophenol = $C_6H_3N_3O_6O$ = 130.0	

Die Volumdifferenzen dieser Verbindungen erscheinen stets als Multipla von $\overline{5.9}$. Es könnte dies als Zufall erscheinen, wären nicht die ganzen Volume selbst alle genau mit $\overline{5.91}$ ohne Rest theilbar. Wirklich ist:

1. Hydrochinon = $C_6H_6O_2$ = $14 \times \overline{5.91}$ = 82.74 w. beob.

2. Benzoësäure = $C_7H_6O_2$ = $16 \times \overline{5.91}$ = 94.56 - -

3. Paranitrophenol = $C_6H_5NO_2O$ = $16 \times \overline{5.91}$ = 94.56 - -

4. Paradichlorbenzol = $C_6H_4Cl_2$ = $17 \times \overline{5.91}$ = 100.47 wie beob.

5. Paradibrombenzol = $C_6H_4Br_2$ = $18 \times \overline{5.91}$ = 106.38 wie beob.

6. Trinitrophenol = $C_6H_3N_3O_6O$ = $22 \times \overline{5.91}$ = 130.02 wie beob.

§ 6. Es reihen sich hier noch an die von Gutfleisch beobachteten Chlorbenzole:

7. Trichlorbenzol = $C_6H_3Cl_3$ = $19 \times \overline{5.91}$ = 112.29 beob. 115.3 bei 10° Gutfleisch; Schmp. 17°.

8. Tetrachlorbenzol = $C_6H_2Cl_4$ = $21 \times \overline{5.91}$ = 124.11 beob. 124.6 Gutfleisch.

9. Pentachlorbenzol = $C_6H_1Cl_5$ = $23 \times \overline{5.91}$ = 135.93 beob. 136.6 Gutfleisch.

Die Siedepunkte dieser Chlorbenzole schreiten bekanntlich regelmässig um etwa 33°, um ein geringes mit steigendem Chlor-

gehalt abnehmend, fort, so oft Cl an die Stelle von H tritt. Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass auch die Volume regelmässig um 2 Steren $= 2 \times \overline{5.91}$ zunehmen, so oft Cl an die Stelle von H tritt; nur das beobachtete Volum des Trichlorbenzols ist etwas grösser als die Rechnung verlangt, und ich muss dahingestellt sein lassen, ob dies daher rührt, weil dies Volum bei 10°, also ganz nahe am Schmelzpunkt 17°, beobachtet ist, oder ob eine Isomerie mit dem in obige Reihe gehörigen Trichlorbenzol vorliegt.

Wir haben hier 9 einer Gruppe angehörige Körper, deren Volume sich alle als Multipla von $\overline{5.91}$ ergeben, und drei derselben nehmen regelmässig um 2 Steren zu, wenn Chlor an die Stelle von H tritt. Es ist wohl sehr unwahrscheinlich, dass diese Regelmässigkeit ein blosser Zufall sei.

Gleichwohl enthalte ich mich vorerst, weitere Schlüsse daraus zu ziehen.

Karlsruhe, 14. März 1879.

---

149. J. M. Stillman: Ueber Bernadinit, ein harzartiges Mineral aus San Bernardino, Californien.

(Eingegangen am 24. März.)

Ich erhielt kürzlich ein neues Mineral aus San Bernardino in Californien, welches ein sehr interessantes Mineralharz darstellt, und ganz verschieden von jedem anderen bis jetzt beschriebenen organischen Mineral zu sein scheint. Die Stücke, die in meinen Besitz gekommen sind, sind homogene Massen von fünf bis zwanzig oder dreissig Cubikcentimeter Grösse und scheinen von noch grösseren Massen abgebrochen zu sein, da sie alle reine und frische Bruchfläche zeigen. In dem Lager soll das Mineral in grossen Mengen vorkommen. Es bildet eine leichte, poröse, leicht zerreibbare Masse von einer weissen bis hellgelblich weissen Farbe und schwimmt auf Wasser wie Kork. Beim Zerbrechen zeigt es eine undeutliche, faserige Structur und ist etwas zähe. Unter dem Mikroskop ist keine deutliche Structur zu bemerken, sondern eine Menge ganz dünner Fasern, die in jeder Richtung die Masse durchziehen. Die Hauptmenge besteht jedoch aus zerreibbaren, ganz kleinen, nicht krystallisirten Stückchen, die wie gepulvertes Colophonium aussehen. Das specifische Gewicht des luftfreien Minerals ist 1.166.

Unter 100° C. erweicht die Substanz, wird aber nicht flüssig bei 140°.

Mit Wasser gekocht, bildet sie eine Emulsion, löst sich aber nicht.

In absolutem Alkohol ist sie ziemlich löslich. Heisser, absoluter Alkohol löst 86.6 pCt. davon. Der Rest (13.4 pCt.) scheint ganz un-

löslich in demselben zu sein. Der in Alkohol lösliche Theil löste sich leicht in $5\frac{1}{4}$ Th. absolutem Alkohol beim Kochen und blieb in Lösung, bis mehr als die Hälfte des Alkohols verdampft war. In kaltem, absoluten Alkohol ist das Mineral nicht so löslich, da der Auszug mit heissem Alkohol sich nur theilweise wieder in kaltem löst. Etwa ein Drittel von diesem Auszug löst sich nicht wieder in einem grossem Ueberschuss von kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung ist von hellgelber Farbe, bitterem Geschmack und reagirt schwach sauer. In Aether lösten sich etwa zwei Drittel des Minerals bei gewöhnlicher Temperatur. Schwefelkohlenstoff löst es bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Die Rückstände beim Abdampfen dieser Auszüge waren alle weisse, amorphe, pulverförmige Massen. Der Schmelzpunkt des alkoholischen Auszugs ist nicht constant, sondern liegt zwischen 115 und 125° bei verschiedenen Bestimmungen, während die Substanz schon bei niedrigerer Temperatur etwas weich wird.

Auf Platinblech erhitzt, brennt das Mineral mit hell leuchtender, rauchender Flamme und hinterlässt einen verkohlten Rückstand. Vorsichtig erhitzt, scheint sich ein Theil unzersetzt zu verflüchtigen. Die Asche ist sehr gering.

Mit concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte rothbraun, beim Erwärmen schwarz. Wasser schlägt aus der Schwefelsäurelösung schwarze Flocken nieder.

Eine Bestimmung des Aschengehaltes ergab für 0.3883 g des über Schwefelsäure getrockneten Minerales, 0.0005 g eines leichten, rein weissen, unschmelzbaren Rückstandes, augenscheinlich Kieselsäure, also 0.12 pCt.

Das gepulverte, mehrere Tage über Schwefelsäure getrocknete Mineral verlor nach mehrstündigem Erhitzen im Platintiegel bei 90 bis 125° 3.87 pCt. am Gewicht, was wahrscheinlich, obwohl nicht ganz sicher, auf Wasserverlust beruht. Eine Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Minerales, nach Abrechnung des wie oben bestimmten Aschengehalts ergab

C	64.53 pCt.
H	9.20 - .

Stickstoff ist nicht vorhanden, wie durch Schmelzen mit Natrium u. s. w. erwiesen war.

Wenn wir annehmen, dass der oben gegebene Verlust von 3.87 pCt. nur auf Wasserverlust beruht, so haben wir folgende Zusammensetzung des luftfreien Minerals.

H_2O	3.87 pCt.
C	64.46 -
H (nicht als H_2O)	8.75 -
O (nicht als H_2O)	22.80 -
Asche (SiO_2)	00.12 -
	100.00 pCt.

Wenn wir die Asche und das Wasser abrechnen, so haben wir als die Zusammensetzung des organischen Theiles

C	67.14 pCt.
H	9.12 -
O	23.74 -
	100.00 pCt.

Einwirkung von Kalilauge.

In concentrirter oder verdünnter Kalilauge löst sich das Mineral leicht, und lässt nur ungefähr 6.5 pCt. als einen gallertartigen Rückstand zurück, der zu einer braunen, durchscheinenden, leimartigen Substanz eintrocknet. Die alkalische Lösung ist von klarer, hellbrauner Farbe, schäumt wie Seifelösung beim Schütteln oder beim Kochen und kann mit einer beliebigen Menge destillirten Wassers verdünnt werden, ohne dass etwas niedergeschlagen wird. Mit Salzsäure giebt sie einen weissen, flockigen Niederschlag, der beim Stehen sich am Boden absetzt. Die concentrirte Lösung in Kalilauge wird beim Stehen gallertartig, löst sich aber leicht beim Verdünnen.

Es wurde etwas von dem Mineral in Kalilauge gelöst, mit viel Wasser verdünnt, filtrirt und mit Salzsäure gefällt; der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, in heissem, absoluten Alkohol gelöst und abgedampft. Der Rückstand wurde mehrere Stunden bei 100^0 getrocknet, gepulvert, über Schwefelsäure stehen gelassen und der Elementaranalyse unterworfen. Die Analyse ergab

C	69.71 pCt.
H	9.59 - .

Dass diese Substanz keine einfache Verbindung ist, beweist ihr Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel. Es hat also keinen Zweck, eine Formel nach obiger Analyse aufzustellen. Der Schmelzpunkt dieser gereinigten Substanz ist nicht constant, liegt aber gegen 127—129^0, während sie schon vorher weich wird.

Der Sauerstoffgehalt dieses Minerals, der saure Charakter seines alkoholischen Auszugs, seine Löslichkeit in Kalilauge und die seifenartige Beschaffenheit disser Lösung, wie die Entstehung des flockigen Niederschlags aus derselben durch Salzsäure, sprechen alle für die harzartige Natur dieses Minerals. Zur Bestätigung dieser Vermuthung wurde der alkoholische Auszug des Minerals mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Blei versetzt. Es entstand sogleich ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich zu Boden setzte.

Es ist jedoch zu bemerken, dass der Sauerstoffgehalt, der durch die Analyse des Minerals sowohl als durch die des gereinigten Harzes bewiesen wird, viel höher ist als dies gewöhnlich bei Mineralharzen oder bei Harzen, die frisch aus Pflanzen gewonnen sind, der Fall ist.

Um zu sehen, ob die ganze Menge, die von Kalilauge gelöst wird, durch Salzsäure wieder gefällt sei, wurde das Filtrat, welches durch Lösen des Minerals in Kalilauge, Filtriren, Fällen mit Salzsäure und nochmaliges Filtriren erhalten wurde, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, abgedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug verdunstet. Es blieb eine ganz geringe Menge einer gelblichen, wachsartigen Substanz, die einen intensiv bitteren Geschmack besitzt. Diese Substanz ist ohne Zweifel der Körper, der dem Mineral, sowie seinem alkoholischen Auszug den bitteren Geschmack giebt, da das gereinigte Harz gar nicht bitter schmeckte.

Das Mineral scheint von jedem anderen bis jetzt beschriebenen, soweit ich erfahren konnte, ganz verschieden zu sein, und da dasselbe in grossen Mengen vorkommen soll, bietet es ein bedeutendes chemisches sowie geologisches Interesse. Nach dem Vorschlage des Hrn. B. B. Redding, dem ich für Exemplare des Minerals verpflichtet bin, schlage ich für das neue Mineral den Namen Bernardinit vor.

Grössere Quantitäten des Minerals sind mir von demselben Herrn versprochen, und ich beabsichtige, die verschiedenen Bestandtheile desselben einem eingehenden Studium zu unterwerfen, worüber später berichtet werden wird.

Chemisches Laboratorium, University of California, den 1. März 1879.

---

150. Ad. Lieben und S. Zeisel: Ueber Crotonaldehyd und seine Homologen.

(Eingegangen am 24. März.)

Seitdem Kekulé in einer ausgezeichneten Arbeit die Constitution des früher von einem von uns erhaltenen Condensationsproduktes des Acetaldehyds, C_4H_6O, aufgeklärt und dasselbe als Crotonaldehyd erkannt hat, sind zwar noch einige Arbeiten in dieser Richtung, namentlich über Valeraldehyd, ausgeführt worden, doch ist unsere Kenntniss der Condensationsprodukte der Aldehyde in vielen wichtigen Beziehungen lückenhaft geblieben. So muss es auffallen, dass bei keinem dieser Körper die Wirkung reducirender Agentien erforscht worden ist, obgleich sowohl die Art wie eine eventuelle Anlagerung von Wasserstoff sich vollzieht, als die dadurch entstehenden Körper Interesse darbieten würden. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, einerseits diese Lücken auszufüllen, anderseits aber auch das Gesetz weiter aufzuhellen, nach dem die Condensation erfolgt und in wie weit sie zwischen Molekülen verschiedener Körper, die sich unter Austritt von Wasser zu dem Molekül einer neuen Verbindung vereinigen, Platz greifen kann.

Es ist uns gelungen, durch Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Propionaldehyd ein dem Crotonaldehyd homologes Condensationsprodukt $C_6H_{10}O$ zu erhalten, das eine durchdringend stechende, bei 137° siedende Flüssigkeit darstellt.

Auch ein gemischtes, vom Acet- und Propionaldehyd zugleich abstammendes Condensationsprodukt, das wahrscheinlich der Formel C_5H_8O entsprechen dürfte, haben wir erhalten, ohne es bisher noch näher untersucht zu haben.

Sowohl das neue Condensationsprodukt $C_6H_{10}O$ als auch der Crotonaldehyd sind fähig, sich mit 2 Br zu verbinden. Sie geben ferner krystallinische Verbindungen mit Natriumbisulfat, und auch die oben erwähnten Bromadditionsprodukte sind noch im Stande, mit Natriumbisulfit krystallinische Verbindungen zu liefern; der Aldehydcharakter ist also in diesen Körpern noch erhalten.

Die Wirkung nascirenden Wasserstoffs verläuft, je nach dem Verfahren, das man dabei zur Anwendung bringt, nicht immer in gleicher Weise, und zwar gilt dies ebenso vom Crotonaldehyd wie von dem homologen $C_6H_{10}O$. Bei dem einen wie bei dem andern Körper ist es uns jedoch gelungen, die Reduction in der Weise durchzuführen, dass sie in Alkohole verwandelt wurden. Eine genaue Untersuchung hat gezeigt, dass die so entstehenden Alkohole trotz des constanten Siedepunktes, den sie zeigen, keine einheitlichen Körper, sondern vielmehr Gemenge von einem gesättigten Alkohol, der in überwiegender Menge entsteht, und einem ungesättigten Alkohol sind. Ueber diese letzteren sind wir vorläufig noch nicht in der Lage, genauere Mittheilungen zu machen. Der gesättigte Alkohol, der aus dem Crotonaldehyd erhalten wird, ist normaler Butylalkohol.

Die Reduction des Crotonaldehyds und seiner Homologen giebt also ein neues Mittel an die Hand, von den niedrigeren Alkoholen ausgehend, die Synthese der höheren Alkohole ins Werk zu setzen.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass wir auch die bei Bereitung des Crotonaldehyds zugleich entstehenden höheren Condensationsprodukte des Acetaldehyds einer näheren Untersuchung unterwerfen wollen.

---

151. C. Graebe: Ueber Alizarinsulfosäure.

(Eingegangen am 26. März.)

Vor mehreren Jahren erhielt ich von Hrn. Glaser ein Nebenprodukt der Alizarinfabrikation, von welchem ich damals feststellte, dass es das Natronsalz einer Alizarinsulfosäure,

$$C_{14}H_7O_4(SO_3Na) + H_2O,$$

ist. Verschiedene Umstände hatten aber die Publikation der erhaltenen

Resultate verzögert. Ich komme jetzt auf diesen Gegenstand zurück, da Hr. Bourcart die Untersuchung fortgesetzt und es unternommen hat, die Bildung obiger Verbindung aufzuklären.

Nach den Angaben des Hrn. Glaser trat früher, als die Anthrachinonsulfosäure noch nicht mit rauchender Schwefelsäure dargestellt wurde und die Oxydationsschmelzen mit Kaliumchlorat noch nicht eingeführt waren, das erwähnte Natronsalz reichlich auf. Beim Fällen der Alizarinschmelze mit Salzsäure geht dasselbe in Lösung. Durch Eindampfen der vom Alizarin getrennten Laugen und Sättigen der Lösung mit Kochsalz bewirkt man die Ausscheidung des alizarinsulfosauren Natrons, welches durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol gereinigt wird. Es bildet orangegelbe Nadeln, löst sich leicht in Wasser, wenig in Lösungen, welche Kochsalz oder Salzsäure enthalten. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, aus heissem lässt es sich umkrystallisiren. Alkalien verwandeln die gelbe Lösung in violette. Salzsäure regenerirt das Salz mit einem Atom Natrium; durch Schwefelsäure lässt sich die freie Base ausscheiden.

Als besonders charakteristische Eigenschaft hatte ich schon damals gefunden, dass das Natronsalz beim Erhitzen in trockenem Zustand absolut reines Alizarin liefert. Durch Schmelzen mit Alkalien lässt sich das Salz nicht in einem Farbstoff verwandeln, es entstehen braune, in Alkalien mit schmutziger Farbe lösliche Flocken. Nur unter bestimmten Bedingungen scheint sich etwas Alizarin zu bilden. Ferner tritt eine fast ganz glatt verlaufende Rückbildung von Alizarin beim Erhitzen des Natronsalzes mit concentrirter Schwefelsäure auf 200—220° ein. Auch Wasser oder verdünnte Salzsäure bewirken bei 200° eine Abscheidung von Alizarin. Verdünnte Salpetersäure verwandelt das Natronsalz oder die freie Säure in Phtalsäure. Diese Beobachtung beweist, dass der Schwefelsäurerest und die beiden Hydroxyle in demselben Kern enthalten sind. Nach einer privaten Mittheilung ist Hr. Mylius in der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu denselben Resultaten und zu der Ansicht gelangt, die Säure aus den Alizarinlaugen sei identisch mit der von Liebermann und mir dargestellten Alizarinsulfosäure, die neuerdings von Hrn. v. Perger[1]) ausführlicher beschrieben worden ist.

Da das oben erwähnte, eigenthümliche Verhalten eine nähere Untersuchung wünschenswerth macht, so hat es Hr. Bourcart unternommen, dieselben auszuführen. Durch Vergleichen des noch von den früheren Operationen in der Badischen Anilin- und Sodafabrik herstammenden Nebenprodukts mit aus Alizarin direct erhaltener Säure hat derselbe festgestellt, dass Identität vorliegt. Ehe uns die Arbeit von Hrn. v. Perger vorlag, hat er zu diesem Zweck die Ali-

[1]) Journal für praktische Chemie 18, 178.

zarinsulfosäure ausführlicher untersucht. Hr. Bourcart hat gefunden, dass sich die drei verschiedenen Reihen von Salzen, welche der Formel der Alizarinsulfosäure entsprechen, darstellen lassen. Er wird dieselben später ausführlich beschreiben. Als allgemeine Resultate führe ich kurz folgende an. Die Natrium- und Kaliumsalze sind in Wasser löslich, die Salze der alkalischen Erden und von Blei sind unlöslich oder schwer löslich. Die Salze geben je nach der Anzahl der durch Metalle vertretenen Wasserstoffatome zwei verschiedene Absorptionsspectren.

Die Salze, welche der allgemeinen Formel

$$C_{14} H_5 O_2 (O H)_2 S O_3 M$$

entsprechen, sind orange oder gelb und geben in trockenem Zustand beim Erhitzen Alizarin. (Die freie Säure verhält sich ebenso.)

Die Salze

$$C_{14} H_5 O_2 \begin{cases} S O_3 M \\ O M \\ O H \end{cases}$$

liefern mit Ausnahme des Ammoniumsalzes beim Erhitzen kein Alizarin. Die Verbindungen der Alkalien sind rothviolett, die von Barium und Calcium rothgelb.

Die Salze

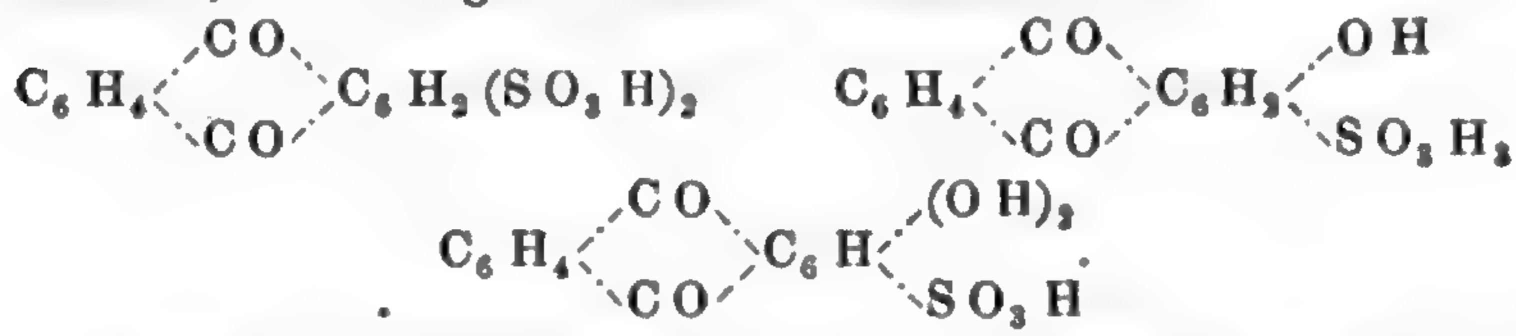
$$C_{14} H_5 O_2 \begin{cases} S O_3 M \\ O M \\ O M \end{cases}$$

verhalten sich beim Erhitzen wie die vorhergehenden mit zwei vertretenen Wasserstoffatomen. Sie sind mehr oder weniger intensiv violett und bilden die am leichtlöslichsten Verbindungen.

Die leichte Rückbildung von Alizarin aus Alizarinsulfosäure zeigt sich, nach einer Beobachtung von Hrn. Bourcart, auch beim Behandeln der freien Säure mit concentrirter Salpetersäure. Schon in der Kälte entsteht ein schwefelfreies Produkt, welches die Zusammensetzung eines Nitropurpurins hat und vermuthlich mit dem von Strecker aus Alizarin erhaltenen identisch ist.

Die Bildung der Alizarinsulfosäure neben Alizarin in der Natronschmelze ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Wie schon erwähnt, bildete sie sich reichlich, als das Anthrachinon noch mit Schwefelsäure von 66° und bei hoher Temperatur in Sulfosäure verwandelt wurde; jetzt tritt sie nicht mehr oder nur in geringer Menge auf, seit bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure weniger hoch erwärmt wird. Mir scheint dies dafür zu sprechen, dass die Alizarinsulfosäure einer besonderen, bisher nicht isolirten Anthrachinonsulfosäure ihre Entstehung verdanke und glaube ich, dass sie auf eine Anthrachinonbisulfosäure zurückzuführen ist, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Der eine wird gegen Hydroxyl ausgetauscht,

und dann verwandelt sich die Oxyanthrachinonsulfosäure in Alizarinsulfosäure, wie es folgende Formeln veranschaulichen.



Durch die Beobachtungen von Hrn. v. Perger, dass die aus Oxyanthrachinon dargestellte Monsulfosäure beim Verschmelzen den Schwefelsäurerest nicht austauscht, sondern höher hydroxylirt wird und Bioxyanthrachinonsulfosäure bildet, kann man diese Ansicht fast als bewiesen ansehen. Doch wird Hr. Bourcart versuchen, ob es nicht gelingt, die Anthrachinbisulfosäure darzustellen, welche beide Schwefelsäurereste in einem Kern enthält. Vermuthlich wird sich auch die von Hrn. v. Perger erwähnte Säure, welche Hr. Oeser in den Laugen des Alizarins gefunden, als identisch mit obiger Alizarinsulfosäure erweisen.

Genf, 23. März 1879.

---

152. A. Bernthsen und H. Klinger: Ueber Sulfinverbindungen der Thioharnstoffe. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. März.)

Ob den aus Additionsprodukten von Alkyljodiden und Thioharnstoff durch Silberoxyd entstehenden Basen die Formel CH_4N_2SROH oder CH_3N_2SR zukomme, liess sich mit den von uns früher beschriebenen Verbindungen nicht entscheiden[1]), da jene Basen selbst beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung im Exsiccator in Mercaptane und Dicyandiamid zerfielen. In der Hoffnung, eine beständigere Base zu erhalten, haben wir Benzylchlorid auf Thioharnstoff einwirken lassen, und es ist uns in der That gelungen, für diesen Fall die oben gestellte Frage zu beantworten.

Ein Gemisch äquivalenter Mengen Thioharnstoff und Benzylchlorid bildet beim gelinden Erwärmen im Kölbchen zwei Schichten, die sich beim Umschütteln schnell mit einander vereinigen; in wenig Augenblicken erstarrt die Masse zu einem harten, gelblichen Krystallkuchen, der durch Zerreiben und Waschen mit Aether leicht gereinigt wird. Die entstandene Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 166—168°; die Analyse ergiebt für sie die Zusammensetzung $C_8H_{11}N_2SCl = CSN_2H_5 + C_7H_7Cl$. Aus wässeriger

---

[1]) Diese Berichte X, 492.

Lösung krystallisirt sie in kleinen Nadeln; beim Eindampfen mit conc. Salzsäure tritt, unter Bildung voluminöser, weisser Nädelchen, geringe Zersetzung ein, während die Hauptmenge in grossen, fast farblosen Prismen auskrystallisirt, welche denselben Schmelzpunkt haben wie das nicht aus Salzsäure umkrystallisirte Chlorhydrat. Das in Wasser etwas lösliche Chloroplatinat krystallisirt in hübschen Prismen und besitzt die Zusammensetzung $(C_8H_{11}N_2SCl)_2PtCl_4$.

Durch Natronlauge oder Ammoniak wird in der Lösung des Chlorhydrats eine voluminöse, weisse Fällung der freien Base hervorgerufen, die aus kleinen Nadeln besteht und nach Benzylmercaptan riecht. Dieselbe ist in Wasser relativ wenig löslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether und von verdünnten Säuren aufgenommen. Zweckmässig wäscht man sie mit wenig Wasser aus und trocknet sie auf Thonplatten im Exsiccator. 32 g des Chlorids lieferten so 22 g freier Base. Diese Base ist sehr zersetzlich; beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung tritt Trübung ein und es bildet sich Benzylsulfhydrat; auch die Lösung in heissem Benzol zersetzt sich schnell, so dass nur bei vorsichtigem Arbeiten mit geringen Mengen eine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erreicht werden kann. Die Base scheidet sich dann fast vollständig als sehr lockere, filzige, aus weissen Nadeln bestehende Masse ab. Die Analyse führt zur Formel $C_8H_{10}N_2$; eine Hydroxylgruppe ist demnach nicht in der Base enthalten. Durch Lösen der letzteren in Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid entsteht ein Platinsalz, welches nach Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem direct dargestellten Chloroplatinat identisch ist.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbad schmilzt die Base zunächst unverändert bei 71—72°; in kurzer Zeit tritt indess dunklere Färbung und Ausscheidung einer braunrothen, krystallinischen Masse ein, die von einem auch beim Erkalten flüssig bleibenden Oel durchzogen ist. Dieses Oel erweist sich durch Geruch, Löslichkeit und Verhalten gegen Quecksilberoxyd als Benzylmercaptan. Der mit Aether gewaschene Rückstand löst sich in warmem Wasser und zeigt unverkennbar die Eigenschaften des Dicyandiamids (Schmelzp. 204.5°), welches jedoch auch nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle noch gelb gefärbte Prismen bildet. — Demnach verläuft die Zersetzung wesentlich nach der Gleichung:

$$2C_8H_{10}N_2S = C_2H_4N_4 + 2C_6H_5CH_2SH.$$

Weitere Versuchen werden zeigen, ob in der That der Base — wie man nach dem Angeführten annehmen kann — die Constitution

$$C\begin{cases}NH_2\\NH\\SC_7H_7\end{cases}$$

zukommt. Vor Allem die Verseifung dieser Substanz, das Verhalten

dieser Verbindung gegen Alkyljodide und ferner gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff versprechen darüber Auskunft zu geben.

Bemerkenswerth ist die Analogie der in Rede stehenden Verbindung mit den von O. Wallach[1]) beschriebenen Amidothioäthern der Essigsäure, sowie mit den von A. Bernthsen[2]) durch Addition von Jodmethyl etc. an Thiamide einbasischer Säuren dargestellten Körpern, welch' letztere dem Benzimidothiamyläther von A. Pinner und und F. Klein[3]) entsprechen[4]).

153. J. W. Brühl: Reinigung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 29. März.)

Im 5. Heft dieser Berichte, S. 437, beschreibt Hr. Lothar Meyer einen Apparat zur Reinigung des Quecksilbers vermittelst einer Lösung von Eisenchlorid und spricht zugleich die Vermuthung aus, dass dieser in der That recht empfehlenswerthe Apparat sich auch zur Beschickung mit Chromsäuremischung eignen möchte, welche ich auf S. 204 dieser Berichte als Oxydationsreagens vorgeschlagen habe. Um etwaigen ungünstigen Ergebnissen vorzubeugen, erlaube ich mir hierzu die Bemerkung, dass ich schon vor längerer Zeit die Behandlung in der von Hrn. Lothar Meyer früher (1863) angegebenen Weise auch mit Chromsäure geprüft, indessen die Anwendung derselben für jenen Apparat als ungeeignet befunden habe. Der Verlust an Quecksilber ist nämlich beim Durchfliessenlassen durch eine Säule von Chromsäuremischung ein viel erheblicher, als beim Schütteln, weil das Quecksilberchromat zu Boden fällt, ohne die nöthige Zeit zur Lösung in der Schwefelsäure und daher zur Oxydation der fremden Metalle zu gewinnen. Da ferner ein grosser Ueberschuss von Chromsäure immer vorhanden ist, so findet eine Verbindung des Quecksilbers zu Chromat auch in bedeutendem Maasse statt, während bei geringeren Mengen vorzugsweise die unedlen Metalle angegriffen werden und etwa gebildetes Quecksilberchromat zugleich seinen Sauerstoff an diese abgeben kann, so dass der Verlust beim Durchschütteln in der That nur gering ist.

Der Apparat, wie ihn Hr. Lothar Meyer neuerdings angiebt, ist ohne Zweifel sehr geeignet, um, mit einem schwächeren Agens, wie Eisenchlorid, beschickt, geringe Mengen fremder Metalle aus dem Quecksilber zu entfernen, besonders da er keinen Zeit- und Arbeits-

[1]) Diese Berichte X, 1591.
[2]) Annalen der Chemie 192, 57.
[3]) Diese Berichte X, 1825.
[4]) Eine dies beweisende Versuchsreihe ist von A. B. an die Redaction der Annalen d. Chem. eingesandt worden.

aufwand erheischt. Bei starker Verunreinigung, wo das Quecksilber zähflüssig wird oder gar breiig, ist er natürlich nicht zu benutzen. Das von mir angegebene Verfahren, Schütteln mit Chromsäuremischung, ist aber für jeden beliebigen Grad der Unreinheit noch anwendbar, und es dürfte sich vielleicht zur technischen Regenerirung des Quecksilbers aus den festen Rückständen der Batterien eignen, da man Schüttelapparate leicht constuiren kann und das Verfahren jedenfalls wohlfeiler sein wird als wiederholte Destillationen.

Ich will übrigens noch bemerken, dass die von mir vorgeschlagene Art der Reinigung sich auch durch ihre Raschheit auszeichnet. Man kann 5 bis 10 kg Quecksilber von dem Grade der Verunreinigung, wie er in der Regel vorzukommen pflegt, binnen einer halben Stunde bequem reinigen, da das Metall durch die verdünnte Chromsäure nicht wie durch Eisenchlorid oder Salpetersäure in eine graue Masse zerfällt, die sich erst durch wiederholte Waschungen zum Zusammenfliessen bringen lässt, sondern das Quecksilber zertheilt sich nur in kleine Kügelchen, welche sich beim Daraufleiten eines Wasserstrahls sogleich wieder vereinigen.

Aachen, chem. Laborat. d. Polytechn., im März 1879.

154. J. Piccard: Ueber Cantharidinderivate und deren Beziehungen zur Orthoreihe.

(Eingegangen am 1. April.)

1) Die Umwandlung des Cantharidins in die isomere Cantharsäure vermittelst Jodwasserstoff [1]) beruht wahrscheinlich auf vorübergehende Bildung eines jodhaltigen Zwischenproduktes, ähnlich dem bekannten Beispiele der Aethylschwefelsäure bei der Aetherification des Alkohols. In der Hoffnung, einige Aufklärung über diesen Vorgang zu gewinnen, habe ich bei einer neuen Operation auf jodhaltigen Nebenprodukten gefahndet und wirklich ein solches aufgefunden, ohne jedoch seine Beziehung zu den anderen Körpern der Gruppe anders als empirisch feststellen zu können. Seine Formel $C_{10}H_{12}J_2O_3$ entspricht einem Cantharidin, in welchem ein O durch J_2 ersetzt ist:

$$C_{10}H_{12}O_4 + 2JH = H_2O + C_{10}H_{12}J_2O_3.$$

Sein Schmelzpunkt liegt bei 131° C. Es ist durch seine grosse Löslichkeit in Benzol und Chloroform, durch seine relative Schwerlöslichkeit in Alkohol und namentlich durch seine absolute Unlöslichkeit in kalter oder mässig erwärmter Kalilauge charakterisirt. Erst wenn man es anhaltend mit concentrirter Kalilauge kocht, wird es allmä-

[1]) Diese Berichte X, 1504 und XI, 2120.

führung in Sulfoharnstoff, Senföl und Nitril — reine Orthotoluylsäure dar, die sich gerade wie diejenige aus Canthären verhielt, d. h. durch Salpetersäure in Phtalsäure überging.

4) Löst man Cantharidin in Natronlauge und erhitzt man den festen Rückstand mit Natronkalk, so entsteht wie aus der Cantharsäure, aber weniger glatt und bei höherer Temperatur, ein öliges Destillat von Canthären, Xylol und höher siedenden, ketonartigen Körpern. Ein Theil des Cantharidins entzieht sich der Zersetzung durch Sublimation. Interessanter ist folgende Reaction.

5) Wird Cantharidin mit überschüssigem Phosphorpentasulfid erhitzt, so bläht sich die Masse auf und es destillirt ein leichtes Oel über, das nach Entfernung des Phosphorgeruches durch Schütteln mit Säure und Lauge, bei erstmaliger Rectification über Thierkohle und metallischem Kalium genau bei 141° übergeht. Geruch benzolartig, nicht ätherisch. Sauerstoff ohne Wirkung. Durch verdünnte Salpetersäure Ueberführung in Orthotoluylsäure und gewöhnliche Phtalsäure u. s. w. Man hat es hier mit reinem Orthoxylol zu thun. Meines Wissens ist dies die schnellste und sicherste Art, um aus einem im Handel befindlichen Produkte rasch Orthoxylol zu gewinnen.

Die Cantharidinderivate sind somit in der Orthoreihe, was die Campherderivate in der Parareihe sind. Leider ist ihr Studium durch den hohen Preis des Ausgangsmaterials sehr erschwert. Was dort mit Kilos schnell ausgeführt werden kann, muss hier unter Aufwand minutiöser Sorgfalt mit Grammen versucht werden. Weil in zu kleinem Maassstab angestellt, bleiben viele Versuche ohne bestimmtes Resultat; nur wenige können verfolgt werden, und die Untersuchung schreitet stückweise langsam fort.

Basel, Universitätslaboratorium, März 1879.

---

155. W. Lenz: Ueber Fluorbenzolsulfonsäure und Schmelztemperaturen substituirter Benzolsulfonverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Salkowski).

Nach mehr als einjähriger Unterbrechung konnten die in diesen Berichten X, 1135 angekündigten und im Fresenius'schen Laboratorium zu Wiesbaden begonnenen Arbeiten wieder aufgenommen, und nach einer bestimmten Richtung hin auch zum Abschluss gebracht werden.

Zunächst muss ich die früher auf Grund qualitativer Reactionen gemachte Angabe berichtigen, dass eine Verbindung der aus Sulfanil-

on n'obtient pas d'acide phtalique; le noyau benzique est complètement détruit et il se forme du gaz carbonique et de l'acide acétique."

säure erhaltenen Diazoverbindung mit Fluorwasserstoff beobachtet worden sei. Es stand diese Angabe in gewissem Widerspruch mit den Arbeiten Limpricht's [1]), welchem es nicht gelungen war, Verbindungen von Diazobenzolsulfosäuren mit Säuren zu erhalten. Die damals beobachtete Verbindung ist nun von mir neuerdings aus der von Wasser grösstentheils befreiten Diazoverbindung (mittelst Einleiten von Salpetrigsäure in Sulfanilsäurelösung erhalten) durch Auflösen derselben in warmer, concentrirter Fluorwasserstoffsäure und Erkaltenlassen der möglichst concentrirten Lösung in grösseren Mengen dargestellt. Die absichtlich klein gezogenen, soliden Kryställchen wurden zwischen Filtrirpapier abgetrocknet und durch Pressen und Liegenlassen zwischen Filtrirpapier auf Ziegelsteinen völlig trocken erhalten. Die trocknen Krystalle verloren noch nach vierzehn Tagen deutlich erkennbare Spuren von Fluorwasserstoff, gaben jedoch bei der Analyse nur 0.07 pCt. Fl und 17.65 pCt. S, erwiesen sich also als reine Diazobenzolsulfonsäure (berechnet 17.40 pCt.).

Vortheilhaft verwendet man zur Darstellung der Fluorbenzolsulfonsäure nur aus Flusssäure umkrystallisirte Diazoverbindung, da dann ein ungleich reineres Produkt erhalten wird. 50 g Sulfanilsäure gaben in zwei Versuchen je 22 g und 24 g aus Flusssäure umkrystallisirte Diazoverbindung.

Bei Ueberführung derselben in Fluorbenzolsulfonsäure entstehen, je nach der Manipulation auch erhebliche Mengen orange bis rosenrother Farbstoffe (wahrscheinlich von analoger Constitution wie diejenigen, welche von P. Griess zuletzt in diesen Berichten XI, 2191 beschrieben worden sind). Die Bildung dieser Farbstoffe und einige andere Umstände haben der Reindarstellung von Salzen so erhebliche Schwierigkeiten entgegengestellt, dass ich bisher nur das Chlorid und daraus das Amid der Parafluorbenzolsulfonsäure rein habe erhalten können.

Parafluorbenzolsulfonchlorid, $C_6H_4\overset{1}{Fl}\overset{4}{SO_2}Cl$, völlig farblose, solide, rhombische Täfelchen oder lange, zarte Nadeln. Schmp. 36° C. Schwer zersetzlich durch Wasser. Krystallisirte zum erstenmale beim Aufbewahren des flüssigen Chlorides unter Wasser. Aus übersättigter chloroformischer Lösung konnte Krystallisation nur durch Zufügung vorhandener Krystallfragmente erhalten werden. Leicht in Chloroform, Aether, Benzol löslich. Besitzt einen intensiven, die Augen heftig reizenden und den meisten Gegenständen lange anhaftenden, eigenthümlichen Geruch.

Parafluorbenzolsulfamid, $C_6H_4\overset{1}{Fl}\overset{4}{SO_2}NH_2$, krystallisirt aus Benzol in soliden, schönen Krystallen, aus Wasser in soliden, rhombischen,

[1]) Diese Berichte X, 1535.

gestreckten Platten oder langen, zarten Nadeln, die völlig farblos sind. Die unter bestimmten Umständen erhaltenen Krystalle sind völlig einheitlich. Schmp. 123° C. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Aether und in Weingeist, schwerer in Benzol und in Wasser.

	Gefunden	Berechnet
N	7.93 pCt.	8.00 pCt.

In nachstehenden Tabellen sind die Schmelzpunkte der Chloride und Amide von halogensubstituirten Benzolsulfonsäuren, soweit dieselben mir zugänglich gewesen sind, zusammengestellt:

Chloride.

	substituirend	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Verbindung	Para-	36° (Lenz)	53° (Goslich)	75° (Goslich)	86—87° (Lenz)
	Meta-	—	ölförmig (Kieselinsky)	ölförmig (Berndsen)	—
	Ortho-	—	28.5° (Bahlmann)	51° (Bahlmann)	51° (Bahlmann)

Amide.

	substituirend	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Verbindung	Para-	123° (Lenz)	143—144° (Goslich)	160—161° (Goslich) 166° (Nölting)	183° (Lenz)
	Meta-	—	148° (Kieselinsky)	153—154° (Berndsen)	—
	Ortho-	—	188° (Bahlmann)	186° (Limpricht und Berndsen)	170° (Bahlmann)

Während also Regelmässigkeiten in der Orthoreihe nicht zu konstatiren und die Verbindungen der Metareihe bisher nicht genügend untersucht worden sind, haben meine Untersuchungen eine solche bei den Amiden und Chloriden der Parareihe erkennen lassen. *Die Schmelztemperaturen steigen mit zunehmendem Molekulargewicht und zwar bei den Amiden für die nächstschwereren Halogenatome immer um fast genau je 20°.* Weniger regelmässig steigen allerdings die Schmelztemperaturen der Chloride, doch scheinen die hier vorhandenen Beobachtungen noch nicht endgültig massgebend. Ich selbst habe bei meinen Bestimmungen hier schliesslich nur mit Decigrammen arbeiten können, und glaube, dass bei einer speciell auf Ermittelung der Schmelztemperaturen gerichteten Untersuchung mit genügenden Mengen Material sich eine ebenso grosse Regelmässigkeit herausstellen würde, wie solche für die Amide besteht.

Schliesslich dürfte noch ein Umstand erwähnenswerth sein, der meine Arbeiten theilweise sehr erschwert hat. Es färbt sich nämlich Fluorbenzolsulfonsäure und ihre Verbindungen mit gewissen Filtrir-

papiersorten, vor deren Verwendung bei organischen Arbeiten nur gewarnt werden kann, intensiv gelb. Bei Reinigungsversuchen konnten daher während der Benützung dieses Filtrirpapiers nie farblose Präparate erzielt werden, bis eine mit völlig farbloser Sulfanilsäurelösung erhaltene orangerothe Färbung auf die Ursache der Misserfolge leitete. Das benützte Filtrirpapier enthielt, durch Anilinsulfat leicht nachweisbar, Holzschleifstoff. Die Färbung der Sulfanilsäure mit vorhandenem Lignin erwies sich entschieden intensiver, als die Wiesner'sche Reaction mit Anilinsulfat. Eine vergleichende Untersuchung der genannten und der ebenfalls von Wiesner angegebenen Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure wird vorbehalten.

Münster i. W., März 1879, Chem. Laborat. der Akademie.

---

156. E. Schunck und H. Roemer: Ueber α- und β-Nitroalizarin und β-Amidoalizarin.

(Eingegangen am 1. April.)

Wir haben schon früher darauf aufmerksam gemacht, dass einige der Trioxyanthrachinone, so nahe sie sich auch sonst in vielen ihrer Eigenschaften stehen, ein verschiedenes Verhalten gegen Brom zeigen. So bildet das Purpurin ein Monobromsubstitutionsprodukt, das Isopurpurin und das Flavopurpurin unter denselben Bedingungen ein Bi- resp. Tribromsubstitutionsprodukt. Aehnlichem Verhalten begegnen wir auch in der Reihe der Bioxyanthrachinone. Das Purpuroxanthin z. B. liefert ein Bibromprodukt[1]), die ihm so ähnliche Anthraflavinsäure, sowie auch die Isoanthraflavinsäure Tetrabromprodukte[2]). Dieser Umstand ist um so beachtenswerther, als die Anzahl der bekannten Bi- und Trioxyanthrachinone in den letzten Jahren erheblich gewachsen ist. Die erste Classe zählt bis jetzt schon 8 Isomere, wenn wir von dem Isoalizarin Rochleders absehen, welches wir für identisch mit dem Purpuroxanthin halten; von den möglichen Trioxyanthrachinonen kennt man bis jetzt sieben.

Nur bei einigen dieser Körper hat man die Stellung der Hydroxylgruppen feststellen können, bei anderen weiss man nur, ob sich dieselben in einem Benzolkern befinden oder auf beide vertheilt sind, bei den übrigen auch dieses nicht. Es schien uns daher wünschenswerth, noch andere Substitutionsprodukte dieser Körper kennen zu lernen; nach genügender Ansammlung von Material lässt sich vielleicht eine weitere Classification derselben vornehmen, oder es lassen sich fernere Schlüsse auf ihre Constitution ziehen.

[1]) Diese Berichte IX, 1204.
[2]) Ebendaselbst IX, 879.

Das meiste Interesse vor Allem, bot uns die bis jetzt nur in wenigen Fällen erwähnte oder genauer studirte Einwirkung der Salpetersäure, resp. die Untersuchung der Nitro- und weiterhin der Amidoderivate. Wir werden die einzelnen Isomeren natürlich unter den möglichst gleichen Bedingungen der Einwirkung der Salpetersäure aussetzen, und haben mit dem Alizarin, als dem am leichtesten zugänglichsten Körper den Anfang gemacht.

Schon Strecker[1]) versuchte das Alizarin zu nitriren, erhielt aber ein höher oxydirtes Nitroprodukt, das Nitrooxyalizarin. Zu einem ähnlichen oder vielleicht demselben Resultat gelangte de Lalande[2]), welcher Methylnitrat auf Alizarin einwirken liess. Perkin[3]) war der Erste, welcher ein wahres Nitroalizarin erhielt, und zwar ging er vom Diacetylalizarin aus; wir kommen auf diese Verbindung weiter unten zurück. Rosenstiehl liess dann, aufmerksam gemacht durch die Beobachtungen von Strobel, salpetrige Säure auf Alizarin einwirken und erhielt ein Nitroprodukt[4]), welches er zunächst für einen neuen Körper hielt, von dem er aber später sagt[5]), dass es identisch mit dem von Perkin erhaltenen sei. Noch später[6]) kommt er von dieser Ansicht wieder zurück, d. h. er hält die beiden Nitrokörper doch nicht für identisch.

Wir haben nun zunächst versucht mittelst Salpetersäure zu einem Nitroalizarin zu gelangen und haben schliesslich folgende Methode für die Bildung eines Mononitroprodukts am meisten geeignet gefunden. Wir suspendirten 1 Theil fein gepulvertes, reines, trockenes Alizarin in 10 Theilen Eisessig und fügten nach und nach 0.7 Theile Salpetersäure von 42° B. hinzu; es tritt gelinde Erwärmung ein unter Bildung eines dicken, gelben Breies, welcher aus nadelförmigen Krystallen besteht. Es wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und in warmer, verdünnter Kalilauge gelöst. Beim Erkalten oder noch schneller nach weiterem Zusatz von Kalilauge fällt ein dunkel purpurfarbener Niederschlag; etwa unangegriffenes Alizarin würde in der Mutterlauge bleiben.

Man wäscht den Niederschlag mit sehr verdünnter Kalilauge bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr die Bänder des Alizarins zeigt. Dieses Umkrystallisiren aus Kalilauge kann man sich auch ersparen, wenn man die Salpetersäure so lange wirken lässt, bis in einer herausgenommenen Probe das Spectrum die Abwesenheit des Alizarins zeigs. Es kann dies geschehen ohne die Ausbeute, welche

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1868, 264.
[2]) Bull. soc. chim. de Paris 22, 541.
[3]) Journ. Chem. Soc. 1876, II, 578.
[4]) Compt. rend. 82, 1455.
[5]) Compt. rend. 88, 73.
[6]) Annal. Chim. Phys. [5], 12, 519.

eine sehr gute ist, herabzudrücken. Die eben erwähnte Kaliumverbindung wird durch Salzsäure zersetzt und das Produkt aus Eisessig umkrystallisirt; man erhält es so in langen, lebhaft glänzenden, orangegelben Nadeln, oder zuweilen auch in Blättchen. Wir glaubten anfangs in diesen nadelförmigen Krystallen eine Verbindung des Nitroprodukts mit Essigsäure vor uns zu haben, ihr Ansehen und besonders ihre Grösse erinnerten an die entsprechende Verbindung des Purpuroxanthins[1]). Allein diese Krystalle behalten auch beim Erhitzen bei 150° ihren Glanz ebenso beim Kochen mit Wasser; beim Kochen mit Benzol jedoch werden sie matt. Ueberdies zeigt auch die Analyse die gleiche Zusammensetzung, wie die der in Blättchen krystallisirten Verbindung. Ein einmaliges Umkrystalliren genügt, den Körper rein zu erhalten. No. III. der Analysen bezieht sich auf die in Nadeln krystallisirte Substanz.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{14}H_7(NO_2)O_4$
C	58.88	58.71	58.60 pCt.	58.94 pCt.
H	2.65	2.55	2.54 -	2.45 - .

Es lag also ein Mononitroalizarin vor.

Seine Eigenschaften sind folgende:

Schmelzpunkt 244°, wobei Gasentwickelung eintritt.

Sublimirt in gelben Blättchen unter theilweiser Verkohlung.

Krystallisirt aus Eisessig, Alkohol und Chloroform in gelben Blättchen, aus Benzol immer, aus Eisessig und Alkohol zuweilen in Nadeln. Die Lösungen besitzen alle eine gelbe Farbe und zeigen keine Absorptionsbänder, nur eine Verdunkelung des Spectrums.

Das Kali- und Natronsalz lösen sich in Wasser mit purpurrother Farbe, die Lösung zeigt zwei Bänder, bedeutend weiter entfernt vom Roth, und nicht so scharf als die des Alizarins. In stärkerer Kali- und Natronlauge nur beim Kochen löslich.

In verdünntem kohlensauren Natron und Ammoniak mit etwas rötherer Farbe löslich, als in Kalilauge. In stärkerer Sodalösung und starkem Ammoniak schwer löslich. Die Lösungen zeigen dieselben Bänder.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit goldgelber Farbe. Sehr verdünnte Lösungen zeigen verwaschene Streifen an der Grenze des Grün und Blau.

Baryt und Kalklack sind braunroth gefärbt und unlöslich, ersterer etwas dunkler gefärbt.

Alkoholisches Bleiacetat giebt einen rothen Niederschlag, nicht ganz unlöslich beim Kochen.

Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung.

---

[1]) Diese Berichte X, 618.

Es ist ein kräftiger Farbstoff und färbt Thonerdebeizen orange, Eisenbeizen matt röthlichviolett.

Wie schon erwähnt, stellten wir den eben beschriebenen Körper zunächst aus chemisch reinem Alizarin dar; wendet man das Handelsprodukt an, so erhält man im Wesentlichen dasselbe Produkt, wenn auch nicht sofort krystallisirt. Mehrmaliges Umkrystallisiren liefert jedoch die bei 244° schmelzenden Krystalle. In den Mutterlaugen findet sich in diesem Falle eine kleine Menge einer in gelbbraunen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Substanz, welche sich in Kalilauge mit gelber Farbe löst und deren Schmelzpunkt über 295° liegt. Sie sublimirt in gelben Blättchen. Wir konnten uns jedoch eine zur näheren Untersuchung genügende Menge nicht verschaffen.

Das bei 244° schmelzende Nitroalizarin stellt den Hauptbestandtheil des schon seit einigen Jahren unter dem Namen „Alizarinorange" im Handel vorkommenden Produkts dar.

Nach den Eigenschaften zu schliessen, welche Rosenstiehl für den aus Alizarin mittelst salpetriger Säure erhaltenen Körper angiebt (die Reductionsprodukte erwähnt er nur ganz vorübergehend), lag die Vermuthung sehr nahe, dass hier dasselbe Nitroalizarin vorlag. Nur was den Schmelzpunkt anlangt, welchen Rosenstiehl gegen 230° angiebt, während wir ihn zu 244° fanden, findet eine merkliche Abweichung statt. Wir haben desshalb die Versuche von Rosenstiehl wiederholt und sind zu dem Resultat gekommen, dass sich durch Einwirkung der salpetrigen Säure dasselbe bei 244° schmelzende Nitroalizarin bildet, welches man durch Einwirkung von Salpetersäure erhält.

Das Nitroalizarin Perkin's dagegen ist schon der Beschreibung nach gar nicht mit dem vorher erwähnten zu verwechseln. Man braucht nur an die Farbe zu erinnern, mit der es sich in Kalilauge löst, von welcher Perkin sagt, dass dieselbe, wenn nicht gleich der des Alizarins, vielleicht mehr blauviolett ist. Dieses Nitroalizarin von Perkin wollen wir, weil es das am längsten bekannte ist, mit α bezeichnen zum Unterschied von dem eben beschriebenen, welches wir β-Nitroalizarin nennen.

Um festzustellen, ob sich die β-Modification neben der α-Modification bildet (Perkin spricht in seiner Abhandlung von einem Nebenprodukte), haben wir die Versuche genau nach seinen Angaben wiederholt, und haben gefunden, dass sich das β-Nitroalizarin bei diesem Process nicht bildet. Dagegen je nach der Temperatur, welche man anwendet, mehr oder weniger eines hoch orangeroth gefärbten Produktes, auf welches wir einmal später zurückkommen werden.

Wir können die Angaben von Perkin nur durchweg bestätigen, nur wollen wir dieselben, soweit sie sich auf die Beschreibung des α-Nitroalizarins beziehen, etwas erweitern, da dasselbe jetzt, wo ein

Isomeres zu ihm getreten ist, ein noch grösseres Interesse als früher besitzt.

Es sei zunächst bemerkt, dass wir vom reinen Diacetylalizarin ausgingen, welches wir nach der vor Kurzem von Liebermann angegebenen ausgezeichneten Methode leicht in grösseren Mengen darstellen konnten [1]).

Der Schmelzpunkt der α-Nitroalizarins liegt bei 194—196°.

In Kalilauge ist es leichter löslich als die β-Verbindung; nach längerem Stehen jedoch scheiden sich lange, nadelförmige, dunkelblauviolett gefärbte Nadeln, das Kalisalz darstellend, ab. Die zwei Absorptionsbänder, welche die alkalische Lösung zeigt, sind nur sehr wenig weiter vom Roth entfernt als die des Alizarins. Die Lösungen in Soda und in Ammoniak haben eine mehr rothviolette Farbe, als die in Kalilauge.

In Eisessig oder Alkohol ist diese Verbindung schwerer löslich als die isomere.

In concentrirter Schwefelsäure mit tief goldgelber Farbe löslich. Absorption im blauen Theil des Spectrums.

Barytlack, blauviolett und unlöslich.

Kalklack, rothviolett und ebenfalls unlöslich.

Alkoholisches Bleiacetat giebt eine blutrothe Lösung, aus der sich beim Kochen ein rother Niederschlag abscheidet.

Alkoholisches Kupferacetat giebt eine rothe Färbung.

Es sublimirt nur unter starker Verkohlung.

Neben diesem Körper und dem oben erwähnten, orangerothen bildet sich eine geringe Menge eines dritten. Er findet sich in den Mutterlaugen des ersten, hat nahezu dieselben Eigenschaften wie dieser, schmilzt aber erst bei 282° unter starker Gasentwickelung.

Acetylverbindung des β-Nitroalizarins.

Bei Darstellung derselben stiessen wir auf einige Schwierigkeiten; das Einwirkungsprodukt des Essigsäureanhydrids auf Nitroalizarin ist in Sodalösung unlöslich. Krystallisirt man es aus Eisessig oder Alkohol um, so lösen sich die erhaltenen Krystalle zum Theil in Soda, auch zeigten die einzelnen, durch fractionirte Krystallisation erhaltenen Antheile einen verschiedenen Schmelzpunkt; sie lieferten aber alle nach dem Behandeln mit Kalilauge dasselbe, bei 244° schmelzende Nitroalizarin. Es war desshalb anzunehmen, dass sich die Verbindung durch Lösen in Alkohol oder Eisessig zersetzt. Wir wendeten dann Benzol zum Umkrystallisiren an; die so erhaltenen Krystalle zeigten den constanten Schmelzpunkt 218° und sind in Soda unlöslich. Sie vertragen in diesem reinen Zustande ein Umkrystallisiren aus Alkohol

[1]) Diese Berichte XI, 1619.

oder Eisessig besser; man erhält sie aus diesen Lösungen in langen, gelben Nadeln. Eine Atomgewichtsbestimmung zeigte, dass ein Diacetylnitroalizarin vorlag.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)O_2\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}$
β-Nitroalizarin	76.77 pCt.	77.23 pCt.

Ueber die Körper, welche durch stärkere Einwirkung der Salpetersäure auf Alizarin, besonders auch auf das in concentrirter Schwefelsäure gelöste entstehen, werden wir später berichten. Wir haben auf letztere Art bis jetzt ein Nitroprodukt gewonnen, welches ein von dem α- und auch von dem β-Nitroalizarin abweichendes Verhalten zeigt. Auch wollen wir die Einwirkung des Ammoniaks und der Schwefelsäure auf β-Nitroalizarin beschreiben.

β-Amidoalizarin.

Behandelt man die in Kalilauge suspendirte Kaliverbindung des β-Nitroalizarins mit Zinkstaub, so geht die purpurrothe Farbe derselben zunächst in eine blaue über, dann entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Stehen an der Luft die blaue Verbindung zum Theil wieder abscheidet. Nach noch längerer Einwirkung des Reductionsmittels bleibt die gelbe Lösung unverändert und giebt auf Zusatz von Salzsäure einen schmutzig braungelben Niederschlag, welchen wir nicht weiter untersucht haben. Aus dem blauen Salz erhält man durch Zersetzen mittelst Salzsäure einen rothen Körper. Derselbe bildet sich auch durch Behandeln des Nitroalizarins mit Zinnoxydulkali. Es scheint in diesem Falle die Reduction nicht so leicht weiter zu gehen. Sie gelingt ferner auch in alkoholischer Lösung mittelst Zink und Salzsäure. Die beiden ersten Methoden geben keine gute Ausbeute, da sich der Amidokörper in alkalischer Lösung bei Zutritt von Luft nach und nach zersetzt. Auch ist das auf diese Weise gewonnene Produkt nicht rein. Am besten gelingt die Reduction durch Schwefelammonium; sie liefert sofort ein reines Produkt. Man löst das Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak (von starkem wird es verändert) und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit fügt man dann etwas mehr Ammoniak hinzu, und wenn die Schwefelammoniumlösung etwas stärker geworden ist, scheidet sich ein rothes Pulver ab. Nach dem Waschen mit Wasser wird es mit kochendem Eisessig behandelt, worin es sich mit gelbrother Farbe löst. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, metallisch glänzende, tiefrothe, prismatische Krystalle aus, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Die Analyse zeigte, das wir das β-Amidoalizarin in Händen hatten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_7(NH_2)O_4$
C	65.43 pCt.	65.88 pCt.
H	3.77 -	3.52 - .

Es besitzt folgende Eigenschaften:

Sublimirt in rothen Nadeln, unter Zurücklassung von viel glänzender Kohle.

Schwer löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe.

Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe.

Schwer löslich in Salzsäure, ebenfalls mit gelber Farbe. Wasser lässt aus dieser Lösung ein gelbes Salz fallen; beim Waschen mit Wasser zersetzt es sich.

Löslich in Kalilauge mit blauer Farbe. Die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder. An der Luft ändert sich die Farbe in kurzer Zeit. Sie geht zunächst in Violett über, dann zeigt die Lösung zwei Bänder, schliesslich wird sie farblos.

Löslich in Soda mit braunrother Farbe.

In Ammoniak ebenso.

Thonerdebeizen werden mattroth, Eisenbeizen mattgrau gefärbt.

Vergleicht man diese Eigenschaften mit denen des α-Amidoalizarins, also des von Perkin, so sieht man leicht, dass beide keinenfalls identisch sind.

Manchester, 28. März 1879.

---

157. C. Liebermann und O. Hörmann: Ueber Anthrol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wird anthrachinonmonosulfosaures Natron kürzere Zeit als in der Abhandlung des Einen von uns [1]) angegeben, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt, so gelingt es, statt der Anthracenhydrürsulfosäure Anthracenmonosulfosäure zu erhalten. Nach Entfernung des grössten Theils der Jodwasserstoffsäure durch Destillation lässt sich das rückständige anthracenmonosulfosaure Natron durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, in dem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, leicht rein gewinnen.

Anthracenmonosulfosaures Natron [2]), $C_{14}H_9 . SO_3Na + 4H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	20.24 pCt.	20.45 pCt.
(im entwässerten Salz) Na	8.48 -	8.21 - .

Man erhält es in kleinen, glitzernden Schuppen, die aber aus concentrirten Lösungen gefällt so schleimig sind, dass sie die Filterporen sofort verstopfen und die Flüssigkeit ganz unfiltrirbar machen. Man muss, um diesem Uebelstand zu begegnen, aus verdünnteren

[1]) Diese Berichte XII, 189.

[2]) Die hier und früher bei den Salzen der Anthracen- und Anthrachinonsulfosäuren von mir angegebenen Wassergehalte beziehen sich stets auf die lufttrockenen Substanzen. L.

Lösungen oder nach Zusatz kleiner Mengen Soda krystallisiren lassen. In einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol ist das Salz löslicher als in reinem Wasser. Ebenso schwer löslich wie das Natronsalz sind auch das Kali- und Ammoniaksalz. Das Blei- und Barytsalz sind in Wasser fast unlöslich. Kochend gefällt, erscheinen sie als voluminöse, krystallinische Flocken. Das Kalksalz ist in kochendem Wasser löslicher.

Anthracenmonosulfosaurer Baryt, $(C_{14}H_9SO_3)_2Ba$, ist lufttrocken wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.98 pCt.	21.18 pCt.

Anthracenmonosulfosaures Blei, $(C_{14}H_9SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Der kochend ausgefallene Niederschlag ist ein basisches Salz. Aus der Mutterlauge schied sich ein Salz in hübschen, farblosen Blättern ab, welche die obige Zusammensetzung hatten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.95 pCt.	4.76 pCt.
(im entwässerten Salz) Pb	28.11 -	28.71 - .

Anthrol, $C_{14}H_9OH$. Die Zersetzungstemperatur der Monosulfosäure in der Kalischmelze liegt sehr hoch, man muss bis zur völligen Verflüssigung des Kalis gehen, wobei beträchtliche Mengen von Dämpfen entweichen. Aus der Lösung fällt Säure das Anthrol in hellgelblichen Flocken, welche aus verdünntem Spiritus oder Aceton, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt und so in fast farblosen Blättchen erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet
C	86.44 pCt.	86.59 pCt.
H	5.26 -	5.12 - .

Die Verbindung ist in Alkohol schwerer löslich als die früher beschriebenen Bioxyanthracene. In Ammoniak löst sie sich in der Kälte nicht, Alkalilauge und Barytwasser lösen sie mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb; dagegen reducirt sie Silberlösung. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen blau wird. Wenig Salpetersäure färbt eine Lösung von Oxyanthracen in Eisessig vorübergehend grün. In der Kalischmelze nimmt weder das Oxy-, noch die bisher erforschten Dioxyanthracene ein Sauerstoffatom auf, wie es von den ihnen entsprechenden Anthrachinonen bekannt ist; es wird hierdurch klar, dass bei Letzteren der Grund der Sauerstoffaufnahme in der Anwesenheit der Chinongruppe zu suchen ist.

Acetanthrol, $C_{14}H_9(OC_2H_3O)$. Aus Benzol, in dem es sehr leicht löslich ist, erhält man es in mikroskopischen, farblosen Blättchen. Die so gereinigte Verbindung wurde aus Eisessig, worin

sie in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 198°.

	Gefunden	Berechnet
C	80.90 pCt.	81.36 pCt.
H	4.94 -	5.07 - .

Anthroläthyläther, $C_{14}H_{9}.OC_{2}H_{5}$. Bildet sich leicht, wenn man dem Verfahren von Schunk und Römer entsprechend Anthrol mit überschüssiger Natronlauge und Jodäthyl einen Tag auf 120° erhitzt. Nach dem Verjagen des Jodäthyls bleibt ein in Alkali unlösliches, rothes Harz, welches aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln erhalten wird. Sie schmelzen bei 139—140° und sieden fast unzersetzt; das Destillat erstarrt zu farblosen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
C	86.30 pCt.	86.49 pCt.
H	6.44 -	6.30 - .

Alkoholisches Ammoniak greift bei 160° die Verbindung nicht an, wir hatten gehofft, so einen Uebergang vom Phenol zum Anilin der Anthracenreihe zu finden.

Aus dem gleichen Grund versuchten wir, die Nitroverbindung des Anthroläthers darzustellen. Bei tropfenweisem Zusatz von abgeblasener rauchender Salpetersäure zur Lösung des Anthroläthers in Eisessig fallen sogleich schön gelbe, glänzende Nadeln aus, die sich mit charakteristisch rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Sie werden aus Eisessig, in dem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung (gef. 8.9 und 9.2 pCt. N, 52.2 und 52.4 pCt. C, 4.2 und 3.9 pCt. H) zeigt jedoch, dass sie kein einfaches Nitrosubstitutionsprodukt des Anthroläthers oder seines Chinons sind. Ihre Constitution bedarf noch weiterer Aufklärung.

Acetylmonooxyanthrachinon, $C_{14}H_{7}O_{2}(OC_{2}H_{3}O)$, wird durch Behandlung des Acetylanthrols mit Chromsäure erhalten, indem man zu einer bis nahe zum Kochen erhitzten eisessigsauren Lösung des Acetylanthrols nach Entfernung der Flamme so lange starke, wässerige Chromsäurelösung tropfenweise zusetzt, als noch eine von Kochen begleitete Reaction eintritt. Die Verbindung krystallisirt in hübschen, weissen Nadeln, welche bei 159° schmelzen und mit der aus Monooxyanthrachinon entstehenden Acetylverbindung identisch sind. Durch Kochen mit Kali werden sie verwandelt in Monooxyanthrachinon, $C_{14}H_{7}O_{2}.OH$. Es sublimirt in schönen, gelben Nadeln, löst sich vollständig in Barytwasser und zeigt alle Eigenschaften der bereits länger bekannten Verbindung dieses Namens. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	74.98 pCt.	75.00 pCt.
H	3.77 -	3.57 - .

Vergleicht man die obigen Angaben über das Anthrol und die zugehörige Sulfosäure und deren Salze mit den Mittheilungen, welche Lincke[1]) von seiner α- und β-Anthracensulfosäure und seinem α- und β-Anthrol gemacht hat, so ergiebt sich, dass keine der von Lincke dargestellten mit unseren entsprechenden Verbindungen identisch sein kann. Da es nun einerseits theoretisch sehr unwahrscheinlich ist, dass mehr als zwei isomere Anthrole existiren[2]), und andrerseits der Eine von uns, auch bei häufig wiederholten Versuchen, Lincke's Verbindungen nicht wieder auffinden konnte, so würden wir es für sehr wünschenswerth halten, dass Hr. Lincke seine Angaben selbst vervollständigte oder seine Versuche wiederholte.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

---

158. A. Koch: Ueber die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die eigenthümliche und höchst interessante Farbstoffbildung, welche Ch. Lauth[3]) vor einigen Jahren bei der successiven Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid auf β-Phenylendiamin und andere aromatische Amine beobachtete, ist bisher noch nicht Gegenstand einer eingehenderen chemischen Untersuchung gewesen, und selbst über die Zusammensetzung der einzelnen Glieder dieser Farbstoffgruppe ist noch nichts bekannt. Trotzdem hat die Farbstofftechnik bereits einige der hierher gehörigen Verbindungen praktisch verwerthet.

In einem Patent[4]) der badischen Anilin- und Sodafabrik zeigte Caro, dass das im Grossen leicht zu beschaffende Dimethylphenylendiamin (aus Nitrosodimethylanilin) einen sehr geeigneten Ausgangspunkt für die praktische Darstellung dieser Farbstoffe darbietet.

Zur näheren Untersuchung der Reaction wurde ich durch eine Privatmittheilung des Hrn. Prof. Liebermann angeregt, welcher schon vor längerer Zeit beobachtet hatte, dass schwefelwasserstoffhaltige Lösungen von salzsaurem Amidothymol mit Eisenchlorid einen violetten Farbstoff geben, während schwefelwasserstofffreie Lösungen unter diesen Umständen Thymochinon liefern.

Da sich das Produkt aus Amidothymol indessen später für die Verfolgung des Gegenstandes als unzweckmässig erwies, so veranlasste er mich zur Untersuchung der aus Dimethylphenylendiamin entstehenden Substanzen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 11, 225.

[2]) Abgesehen von dem anders constituirten Anthranol, welches früher von mir und Topf beschrieben worden ist. L.

[3]) Compt. rend. 82, 1441.

[4]) Deutsch. Patent, No. 1886. 15./12. 77.

Das Ausgangsmaterial stellte ich mir in der bekannten Weise aus Dimethylanilin dar, und verfuhr zur Erzielung des Farbstoffes nach der von der badischen Anilin- und Sodafabrik in ihrem Patente gegebenen Vorschrift, indem ich jedoch gesonderte Versuche mit variirenden Mengen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid anstellte.

Nach der Patentvorschrift arbeitend, erhielt ich den dort beschriebenen, blauen, mit Chlorzink fällbaren Farbstoff, während kleine Mengen eines in Lösung rothen Farbstoffs in der abfiltrirten Flüssigkeit blieben. Der letztere Farbstoff konnte als Hauptprodukt bei Anwendung grösserer Mengen Schwefelwasserstoffwassers und concentrirterer Eisenchloridlösung gewonnen werden.

Der blaue Farbstoff wird durch Fällen mit Chlorzink, Wiederauflösen des abfiltrirten Niederschlages in Wasser und erneute Fällung mit Chlorzink gereinigt. Die wässrige Lösung des zinkhaltigen Niederschlages ergiebt beim Eindampfen kupferglänzende Krystalle, die indess keine homogene Verbindung, sondern ein Gemenge des salzsauren Salzes und der Chlorzinkdoppelverbindung des Farbstoffes in verschiedenen Verhältnissen sind.

Versetzt man eine wässrige Lösung dieser Krystalle (20 g p. Lit.) mit etwa 40 cc. concentrirter Salzsäure, so beginnt nach längerer Zeit eine Ausscheidung kleiner, dunkelblauer Blättchen, die auf der schmalen Seite intensiven Metallglanz besitzen. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C_{16}H_{19}N_4ClS$. Zugleich zeigte sich, dass die Verbindung mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt. Das eine Mal wurden $1\frac{1}{2}$, das andere Mal unter scheinbar gleichen Bedingungen 4 Mol. H_2O erhalten; dasselbe entweicht bei 110° vollständig, ohne dass die Verbindung sonst Zersetzung erleidet.

$C_{16}H_{18}N_4SHCl + 1\frac{1}{2}H_2O$

	Berechnet	Gefunden
C	52.67	52.28
H	6.05	7.18
Cl	9.74	9.61
S	8.78	8.55
H_2O	7.41	7.33.

$C_{16}H_{18}N_4SHCl + 4H_2O$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	17.71	17.70
N	13.78	13.05.

Nach dem Trocknen bei 110°: $C_{16}H_{18}N_4SHCl$

	Berechnet	Gefunden	
C	57.40	58.11	57.97
H	5.68	5.85	5.60
N	16.74	—	—
Cl	10.61	10.60	—
S	9.57	9.39	— .

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, reducirende Agentien, wie Schwefelwasserstoff und unterschwefligsaures Natron entfärben die Lösungen, während schwache Oxydationsmittel die ursprüngliche Farbe wiederherstellen. Durch Zinkchlorid, Kaliumbichromat, Quecksilberchlorid werden Farbstoffniederschläge erzeugt, welche durch viel Wasser wieder gelöst werden. Kali und Natronlauge bewirken voluminöse, dunkelblaue Niederschläge, während auf Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung keine Fällung entsteht.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt der Farbstoff bei der Destillation mit Kali. Hierbei geht er bei ziemlich hoher Temperatur mit den entweichenden Wasserdämpfen und in diesen gelöst als schwach gelb gefärbte Substanz über, die noch im Kühlrohr bei der Berührung mit Luft in die blaue Lösung der freien Base zurückverwandelt wird.

Eine wässerige ammoniakalische Lösung des blauen Farbstoffs, mit Schwefelwasserstoff behandelt, wird ebenfalls unter Abscheidung eines gelblichen, flockigen Körpers entfärbt. Derselbe geht beim Liegen an der Luft allmälig wieder in eine chlor- und zinkfreie Verbindung (die freie Base) über, die aus heissem Wasser umkrystallisirt in grünen, metallglänzenden Nadeln erhalten wird.

Um den neben den blauen Farbstoff entstehenden, rothen zu gewinnen, wurde etwa das 3—4fache der in der Patentvorschrift angegebenen Menge Schwefelwasserstoffwassers genommen und mit Eisenchloridlösung bis zum Verschwinden des Geruchs versetzt. Nach Abscheidung des blauen Farbstoffes durch Zinkchloridlösung wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade soweit eingedampft, bis beim Erkalten feste Ausscheidungen stattfanden. Es krystallisirte dann der Farbstoff in kleinen, grünen, metallglänzenden Blättchen oder moosartigen Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man dann den Farbstoff rein in schönen, bronzeglänzenden Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$C_{16}H_{18}N_4S_4\,2HCl, ZnCl_2 + 2H_2O,$$

das Krystallwasser entweicht langsam schon vollständig im Exsiccator.

	Berechnet	Gefunden
$2H_2O$	5.65	5.36.

Wasserfreie Verbindung: $C_{16}H_{18}N_4S_4\,2HClZnCl_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	31.94	31.86
H	3.33	3.51
N	9.31	9.34
S	21.29	21.28
Cl	23.28	23.31
Zn	10.85	11.22.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Alkalien wird ihre Lösung entfärbt, Salzsäure stellt dann die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Säuren verändern die Färbung der Lösung nicht. Quecksiberchlorid fällt aus der rothen Lösung eine Doppelverbindung in schönen, dunkeln Nadeln aus. Wolle färbt der rothe Farbstoff nicht an.

Die beschriebenen Verbindungongen bilden sich nach folgenden Gleichungen:

Die blaue Verbindung:

$$2C_8H_{12}N_2 + SH_2 + 2O_2 = C_{16}H_{18}N_4S + 4H_2O.$$

Die rothe Verbindung:

$$2C_8H_{12}N_2 + 4SH_2 + 7O = C_{16}H_{18}N_4S_4 + 7H_2O.$$

Betreffs der Constitution dieser Verbindungen scheint Lauth anzunehmen, dass sie Thioaniline seien, in denen demnach der Schwefel die Bindung zweier Phenylreste übernehmen würde. Dies ist jedoch keineswegs sicher, ja für die rothe Verbindung mit 4 At. Schwefel sehr unwahrscheinlich. Es ist wohl möglich, dass hier ähnliche Verbindungen vorliegen, wie sie Beilstein und Kurbatow[1]) neuerdings bei der Behandlung chlorirter Nitroverbindungen mit Schwefelalkalien erhalten haben und dass diese Farbstoffe die Schwefelanaloga sauerstoffhaltiger Gruppen, z. B. der Azoxy- oder der Nitrogruppe enthalten, worüber die weitere Untersuchung entscheiden muss.

Auch das Methylenblau des Handels gedenke ich später in diese Untersuchung mit hineinzuziehen.

Berlin, Org. Labor. d. kgl. technischen Hochschule.

---

159. A. Lange: Ueber Diphenylsulfohydantoïn.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Von alkylirten Sulfohydantoïnen sind bis jetzt nur die von Paul Meyer[2]) kurz beschriebenen Monophenyl- und Monotolylsulfohydantoïne bekannt. Eine Vermehrung des Materials dieser Gruppe, namentlich der phenylirten Verbindungen, schien deshalb wünschenswerth, weil man hoffen durfte, hier zu schönen und beständigen Derivaten zu gelangen, welche neuen Aufschluss über manche Zersetzungsprodukte auch des Sulfhydantoïns selbst geben könnten.

Volhard[3]), Maly[4]), Nencki[5]) und Mulder[6]) stellten das salzsaure Salz des Sulfohydantoïns durch Einwirkung von Monochlor-

---

[1]) Diese Berichte XI, 2056.
[2]) Diese Berichte X, 1965.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie 1874, 98.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 168, 133.
[5]) Diese Berichte VI, 599.
[6]) Ebendas. VIII, 1264.

essigsäure oder ihres Aethers auf Sulfoharnstoff her und erhielten aus demselben durch Zusatz von Alkali die Basis in freiem Zustande.

Behandelt man in analoger Weise den Diphenylsulfoharnstoff mit Monochloressigsäure in alkoholischer Lösung, so scheidet sich nach kurzem Erhitzen ein Körper in schön irisirenden Blättchen aus, die aus heissem Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind und aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheiden, umkrystallisirt wurden.

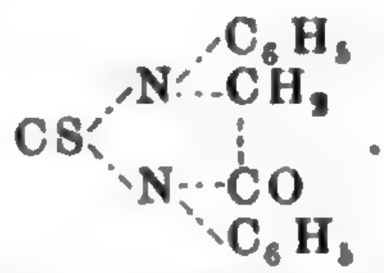
Die Verbindung hat die Zusammensetzung des Diphenylsulfohydantoïns, wie folgende Analysen zeigen:

	Berechnet		Gefunden			
C_{15}	180	67.16	67.17	67.53	—	—
H_{12}	12	4.48	4.78	4.85	—	—
N_2	28	10.45	10.83	—	10.65	—
S	32	11.94	—	—	11.93	11.89
O	16	5.97	—	—	—	—
	268	100.00.				

Das Diphenylsulfohydantoïn bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_{13}H_{12}N_2S + C_2H_3ClO_2 = C_{15}H_{12}N_2SO + HCl + H_2O$$

und besitzt die Formel:



Die Verbindung schmilzt bei 176° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sie ist in Wasser unlöslich und schwer löslich in Aether. Aus der heissen, alkoholischen Lösung wird sie durch viel Wasser als Oel gefällt, das krystallinisch erstarrt. In Mineralsäuren löst sich das Diphenylsulfohydantoïn auf, wird aber bei Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt (Analyse IV), so dass sich ausser dem Platindoppelsalz krystallisirte Salze der Verbindung nicht erhalten lassen. Auch aus Eisessig krystallisirt freies Diphenylsulfohydantoïn. Die Basicität des Sulfohydantoïns ist also hier durch den Eintritt der beiden Phenylgruppen verloren gegangen.

In salzsaurer Lösung bildet das Diphenylsulfohydantoïn ein Platindoppelsalz, das durch die Analyse als

$$(C_{15}H_{12}N_2SO, HCl)_2, PtCl_4 + 3H_2O$$

erkannt wurde.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.38 pCt.	5.50 pCt.
Pt	20.86 -	20.44 - .

Das salzsaure Diphenylsulfohydantoïnplatinchlorid krystallisirt in hübschen, glänzenden, gelben Nadeln oder Prismen, die schon durch

kaltes Wasser vollständig in Platinchlorid, das sich löst, und zurückbleibende Pseudomorphosen von Diphenylsulfohydantoin zersetzt werden.

Beim Eindampfen der Mutterlaugen des Diphenylsulfohydantoins erhält man nadelförmige Krystalle, die sich in heissem Wasser, sowie in kalten Säuren und Alkalien, in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösen. Da dieselben in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, so eignete sich dasselbe am besten zum Umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 148°, doch fängt sie schon unter 100° an, theilweise zu sublimiren. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_9H_7NSO_2$.

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	55.96	55.68	56.12
H_7	7	3.63	4.07	3.97
N	14	7.25	7.11	—
S	32	16.58	16.38	—
O_2	32	16.58	—	—
	193	100.00.		

Auf diese Substanz, die auch bei der Zersetzung des Diphenylsulfohydantoins mit Salzsäure entsteht, komme ich weiter unten zurück.

Wendet man statt der freien Monochloressigsäure ein Alkalisalz derselben zur Einwirkung auf Sulfoharnstoff an, so erhält man nach Maly [1]) an Stelle des Sulfohydantoins die Sulfohydantoinsäure. Die Anwendung der gleichen Reaction auf Diphenylsulfoharnstoff ergiebt ein etwas anderes Resultat. Die aus dem Reactionsgemisch erhaltenen Krystalle, die zunächst durch Wasser vom Chlorkalium befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurden, erwiesen sich nämlich durch Schmelzpunkt, Krystallform und Analyse (II und III) als Diphenylsulfohydantoin. Aus den Mutterlaugen derselben schieden sich indess nach längerem Stehen in verhältnissmässig geringen Mengen andersartige Krystalle aus, welche in der That die Zusammensetzung der Diphenylsulfohydantoinsäure besitzen.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	62.94	62.93
H_{14}	14	4.89	4.69
N_2	28	9.79	10.64
S	32	11.19	11.26
O_2	32	11.19	—
	286	100.00.	

Die Diphenylsulfohydantoinsäure krystallisirt in schwach honiggelb gefärbten Octaëdern, wahrscheinlich des quadratischen Systems, mit ausgebildeten Endflächen. Die Krystalle sollen später gemessen werden. Ein Versuch, dieselbe Säure durch Kochen des Diphenyl-

[1]) Diese Berichte X, 1851.

sulfohydantoïns mit Barytwasser darzustellen, missglückte. Die nähere Untersuchung der Säure musste daher bis zur Darstellung grösserer Mengen unterbleiben.

Das Diphenylsulfohydantoin wurde sodann auf sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren untersucht.

Kocht man Diphenylsulfohydantoin längere Zeit mit Kali in alkoholischer Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein Körper in schönen, nadelförmigen Krystallen aus, dessen Analyse, Schmelzpunkt (235°) und sonstigen Eigenschaften auf Diphenylharnstoff stimmen.

	Berechnet		Gefunden	
C_{13}	156	73.58	73.55	73.43
H_{12}	12	5.66	5.91	6.09
N_2	28	13.21	13.54	
O	16	7.55	—	—
	212	100.00.		

Die Zersetzung vollzieht sich daher nach folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{12}N_2SO + 3KHO = C_{13}H_{12}N_2O + K_2S + C_2H_3KO_3.$$

Kocht man die Lösung des Diphenylsulfohydantoins in mässig verdünnter Salzsäure eine Zeit lang, so entsteht neben leicht nachweisbarem Anilin ein Produkt, das durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Analyse als identisch mit dem in den Mutterlaugen vom Diphenylsulfohydantoin befindlichen Körper $C_9H_7NSO_2$ erkannt wurde.

		Berechnet	Gefunden
C_9	108	55.96	56.02
H_7	7	3.63	3.77
N	14	7.25	7.60
S	32	16.58	16.48
O_2	32	16.48	—

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:

$$C_{15}H_{12}N_2SO + HCl + H_2O = C_9H_7NSO_2 + C_6H_7N, HCl,$$

und die Gegenwart dieses Produktes in den Mutterlaugen der Diphenylsulfohydantoindarstellung bei Anwendung von freier Chloressigsäure erklärt sich dann sehr einfach dadurch, dass die im Process nach der oben gegebenen Gleichung frei werdende Salzsäure auf das Diphenylsulfohydantoin weiter einwirkt.

Diese Reaction entspricht demnach genau derjenigen, welche Volhard [1]) bei Behandlung des Sulfohydantoins mit Salzsäure gefunden und durch die Gleichung

$$C_3H_4N_2SO + HCl + H_2O = NH_4Cl + C_3H_3NSO_2$$

ausgedrückt hat.

Volhard bezeichnet die so entstandene Substanz als Senfölessigsäure und nimmt ebenso wie Claisson [2]), der sie später genauer

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 1874, Bd. 9, 8.

[2]) Diese Berichte X, 1352.

untersuchte und mit dem aus Heintz's [1]) Rhodanessigäther durch Salzsäure entstehenden Produkt identificirte, ihre Constitution an als:



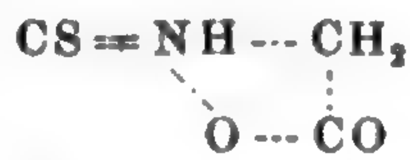
Senfölessigsäure, Sulfohydantoin.

Ein Blick auf die Formel der Senfölessigsäure und des Sulfohydantoins lässt ihre gegenseitigen Beziehungen erkennen.

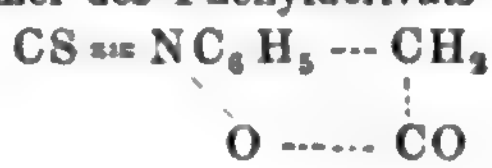
Die von mir dargestellte phenylirte Verbindung ist der Senfölessigsäure in vielen Beziehungen hauptsächlich in der leichten Sublimirbarkeit, schon unter 100°, sodann bezüglich der leichten Löslichkeit in heissem Wasser sehr ähnlich.

Die Bildung meiner phenylirten Verbindung nach einem dem obigen analogen Schema ist nun aber nicht wohl möglich, weil eine Verschiebung der Phenylgruppe in ähnlicher Weise wie sie für den Wasserstoff nach der Volhard'schen Auffassung angenommen werden muss, nicht wahrscheinlich erscheint.

Nimmt man aber die für das Glycocoll und andere Amidosäuren angenommene innere Anhydridform auch für die Senfölessigsäure an, so würde deren Formel:



eine ganz analoge Formel des Phenylderivats

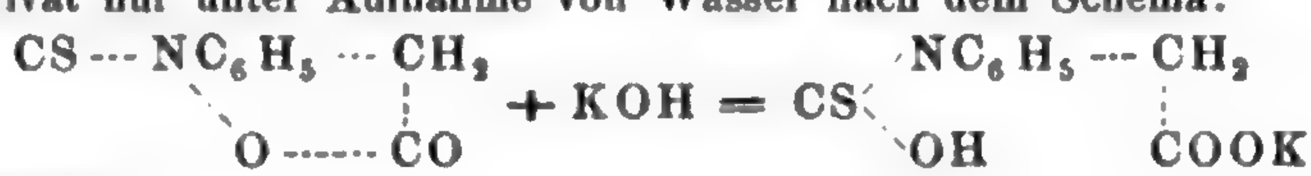


zulassen.

Die beiden so gleich constituirten Verbindungen müssten indess bedeutende chemische Unterschiede zeigen. Während die Senfölessigsäure der Salzbildung durch directen Austausch von Wasserstoff gegen Metall fähig sein und Salze von der allgemeinen Formel

$$CS = N - CH_2 - CO.OM$$

bilden könnte, wie es nach den wenigen vorliegenden Angaben von Claisson den Anschein hat, wäre die Salzbildung bei dem Phenylderivat nur unter Aufnahme von Wasser nach dem Schema:



möglich.

Die Zusammensetzung der Salze, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin, wird hoffentlich über die Richtigkeit dieser Auffassung Aufschluss geben.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 186, 228.

160. S. Gabriel und J. Zimmermann: Dinitrohydrozimmtsäure und Derivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCI.]

(Eingegangen am 22. März.)

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure (Phenylpropionsäure) ist zuerst von Glaser und Buchanan[1]) studirt worden; sie erhielten, indem sie die Reaction in der Kälte vor sich gehen liessen, ein bei 153^0 schmelzendes Mononitrosubstitut und zwar offenbar ein Gemenge der Ortho- und Paraverbindung, denn der reinen Paraverbindung kommt nach Beilstein und Kuhlberg[2]) der Schmelzpunkt 164^0 zu, und wenn man jenes bei 153^0 schmelzende Gemenge mit Zinn und Salzsäure reducirt, erhält man neben der Amidohydrozimmtsäure (Amidophenylpropionsäure), das Hydrocarbostyril,

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} NH \\ C_2H_4 . CO \end{array}\right. ,$$

ein inneres Anhydrid, wie solche bei Orthoverbindungen der aromatischen Reihe sehr häufig beobachtet worden sind. Uebrigens ist das Carbostyril,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} NH \\ C_2H_2 . CO \end{array}\right. ,$$

welches zu dem Hydrocarbostyril der Formel nach in nächster Beziehung steht und gewiss in letzteres durch Wasserstoffzuführung verwandelbar sein wird, von Th. M. Morgan[3]) durch Reduction der Orthonitrozimmtsäure erhalten worden.

Wird Hydrozimmtsäure dagegen in der Hitze nitrirt, so entsteht, wie wir gefunden haben, ein Dinitroprodukt, und zwar verfährt man vortheilhaft in folgende Weise.

20 g rother, rauchender Salpetersäure werden auf dem Wasserbade fast zum Sieden erhitzt und 4 g Hydrozimmtsäure in kleinen Portionen eingetragen, wobei heftiges Schäumen eintritt. Giesst man die so erhaltene Lösung in ungefähr das zehnfache Volumen kalten Wassers, so entsteht eine milchige Trübung, die sich sehr bald, besonders beim Reiben mit einem Glasstab in eine krystallinische Fällung verwandelt; selbige giebt nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zuhülfenahme von etwas Thierkohle fast farblose, schwach gelbliche, lange, derbe Nadeln oder kurze, dicke Prismen, welche bei 126.5^0 schmelzen und sich als Dinitrohydrozimmtsäure (Dinitrophenylpropionsäure),

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} (NO_2)_2 \\ C_2H_4 . COOH \end{array}\right. ,$$

erwiesen.

---

[1]) Glaser und Buchanan, Zeitschr. Chem. 1869, 193.

[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 121.

[3]) Th. M. Morgan, Chem. news. XXXVI, 269.

	Berechnet	Gefunden
C	45.00	45.24
H	3.33	3.57
N	11.67	12.22.

Die Säure löst sich ausser in kochendem Wasser in Aether, Eisessig und Alkohol, weniger gut in warmem Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Das dinitrohydrozimmtsaure Silber ist eine weisse, aus viel heissen Wassers in krystallinischem Zustand erhältliche Verbindung; sie enthielt an

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.92 pCt.	31.12 pCt.

Der Aethyläther der Dinitrohydrozimmtsäure, in der bekannten Weise mittelst Alkohol und Salzsäure bereitet, wird aus seiner Lösung in Alkohol beim Abkühlen durch eine Kältemischung in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten.

	Berechnet	Gefunden
C	49.25	49.19
H	4.48	4.83.

Dieser Aether schmilzt bei 32° und ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Wenn man Dinitrohydrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkel; am Rückflusskühler gekocht hellt sich diese Lösung bald auf und scheidet Schwefel ab. Nach halbstündigem Kochen säuert man mit Salzsäure an, entfärbt mit Thierkohle, filtrirt und dampft die Flüssigkeit etwas ein, übersättigt sodann mit Ammoniak, bringt sie schliesslich auf ein kleines Volumen und erhält jetzt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure eine rothgelbe, pulvrige Fällung, welche durch leichte Löslichkeit in sauren sowohl wie in alkalischen Flüssigkeiten sich als Amidosäure zu erkennen giebt. Die Analyse der einmal aus siedendem Wasser umkrystallisirten Verbindung ergab, dass eine Amidonitrohydrozimmtsäure, $(NO_2).(NH_2).C_6H_3.C_2H_4.COOH$, vorliegt.

	Gefunden	Berechnet
C	51.43	51.92
H	4.76	5.02
N	13.33	13.91.

Die Amidosäure schiesst aus Wasser in breiten Platten oder flachen Nadeln an, welche bei 137—139 schmelzen, die Farbe des Kaliumbichromats besitzen und ziemlich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in warmem Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff löslich sind.

Um auch die zweite in den Phenylkern der Hydrozimmtsäure eingetretene Nitrogruppe in die Amidogruppe zu verwandeln, haben

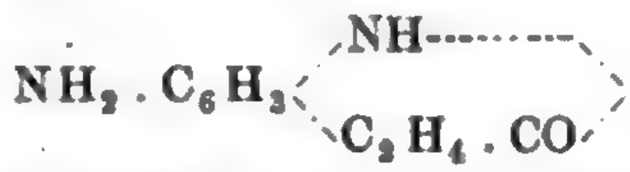
wir die Dinitrosäure portionsweise in ein erhitztes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen. Wird die vom Zinn abgegossene Lösung in der Siedehitze so lange mit Natronlauge versetzt, bis der anfänglich entstehende Niederschlag von Zinnoxydul wieder in Lösung gegangen ist, und dann heiss filtrirt, so scheiden sich beim Erkalten vollkommen farblose, lange Nadeln oder kurze, dicke, wohlausgebildete Prismen aus, welche bei 211° schmelzen und sich leicht in kochendem Wasser, warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Analyse des Körpers ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	66.74	66.67
H	6.40	6.17
N	17.19	17.28.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf eine Formel

$$C_9H_{10}ON_2,$$

welche sich in



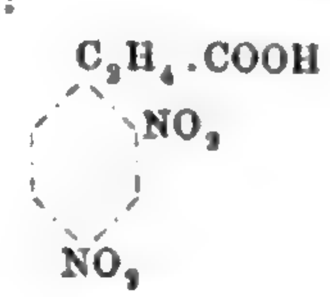
auflösen lässt; es liegt mithin das innere Anhydrid einer Diamidohydrozimmtsäure (Amidohydrocarbostyril) vor.

Durch die Bildung des vorliegenden Anhydrides ist wohl der Schluss gestattet, dass die eine der in der Dinitrohydrozimmtsäure vorhandenen Nitrogruppen in der Orthostellung zum Propionsäurerest sich befindet; es handelte sich also nur noch darum, festzustellen, welchen Platz am Benzolring die zweite Nitrogruppe einnimmt.

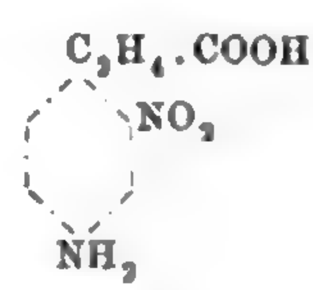
Diese Frage ist als gelöst zu betrachten, da es uns gelang, durch Eintragen von reiner Paranitrohydrozimmtsäure (Schmp. 164°) in heisse, rauchende Salpetersäure die nämliche Dinitrohydrozimmtsäure (Schmp. 126.5°) zu erhalten, welche wir eingangs beschrieben.

Letztere ist also als eine Paraorthodinitrohydrozimmtsäure aufzufassen; die weiter beschriebene Amidonitrosäure enthielt offenbar die Amidogruppe in der Parastellung zum Propionsäurerest, nicht in der Orthostellung, sonst würde sich gewiss unter Wasseraustritt ein Nitrohydrocarbostyril gebildet haben.

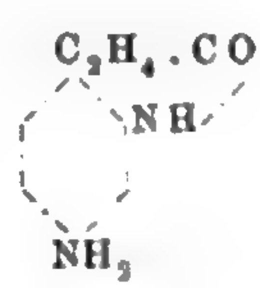
Wir geben demnach den drei beschriebenen Säuren die folgenden Formeln:



Schmp. 126.5



Schmp. 137—139



Schmp. 211.

Das Amidohydrocarbostyril zeigt, was mit der aufgestellten Constitutionsformel vollkommen übereinstimmt, keine sauren Eigen-

schaften, löst sich dagegen mit Leichtigkeit in Säuren und bildet z. B. ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat der Formel $C_9H_{10}N_2O . HCl$.

	Gefunden	Berechnet
Cl	18.09 pCt.	17.88 pCt.

Auch ein Platinsalz in gelben, breiten Blättchen krystallisirend, konnte dargestellt werden. Allein es gelang uns nicht, selbst durch anhaltendes Kochen des Amidohydrocarbostyrils mit alkalischen Flüssigkeiten, wie Barytwasser, die Bindung der beiden Seitenketten unter Einführung von baOH, d. h. unter Bildung eines Salzes der Diamidohydrozimmtsäure zu lösen.

Einwirkung von Brom auf Amidohydrocarbostyril.

Eine Lösung von Amidohydrocarbostyril in warmem Eisessig wird tropfenweis mit Brom versetzt, so lange dessen Färbung verschwindet; dabei tritt Abscheidung einer weissen, pulvrigen Masse ein, welche sich auch beim Kochen der Flüssigkeit nicht mehr löst; wohl aber erhält man eine klare Lösung, wenn man den Eisessig sammt Fällung in das mehrfache Volumen siedenden Wassers giesst.

Diese Lösung scheidet beim Stehen farblose, lange, platte Nadeln (A) aus, die aus verdünnter, kochender Essigsäure umkrystallisirt, bei 179° schmelzen und ziemlich in heissem Eisessig, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Chloroform löslich sind. Die Analyse ergab, dass ein

Dibromamidohydrocarbostyril, $C_9H_8Br_2N_2O$,

vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C	33.75	34.23
H	2.50	2.77
Br	50.00	49.78.

Das Filtrat von A gab beim Versetzen mit Natronlauge eine weisse, krystallinische Fällung, die, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, in flachen, bei 218—219° schmelzenden, schwachgelblichen Nadeln anschoss, die sich ziemlich gut in Eisessig oder Alkohol, schwach in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Die Analyse gab Zahlen, welche annähernd auf ein

Monobromamidohydrocarbostyril, $C_9H_9BrN_2O$,

hinweisen:

	Berechnet	Gefunden
Br	33.19	33.71.

Mangel an Material liess uns vorerst nicht entscheiden, ob die zuletzt beschriebenen, beiden Bromkörper das Brom im Phenylkern oder in der Seitenkette enthalten.

161. Oscar Jacobsen: Ueber Sulfaminmesitylensäuren und die zweite Oxymesitylensäure.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 7. April.)

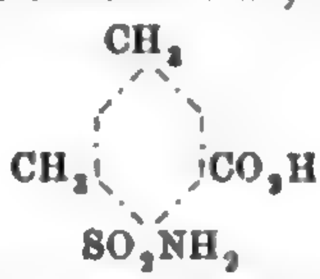
Wie Hall und Remsen [1]) gefunden haben, wird das Mesitylensulfamid durch Chromsäure zu einer Sulfaminmesitylensäure oxydirt.

Aus der Oxydation von nur einer Methylgruppe folgerten die genannten Chemiker, dass jene Säure die Parasulfaminmesitylensäure sei.

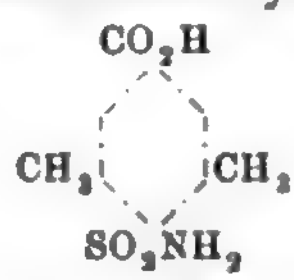
Ich habe auf die Unzulässigkeit dieser Folgerung schon bei früherer Gelegenheit hingewiesen [2]) und nunmehr die Oxydationsprodukte des Mesitylensulfamids eingehender untersucht, um einerseits die Constitution der fraglichen Sulfaminsäure festzustellen und ausserdem zu der bisher nicht bekannten zweiten Oxymesitylensäure zu gelangen.

Von der letzteren stand zu erwarten, dass sie sich durch gelindes Schmelzen der Parasulfaminmesitylensäure mit Kaliumhydroxyd werde darstellen lassen.

Meine Untersuchungen haben dies thatsächlich festgestellt, zugleich aber erwiesen, dass die von Hall und Remsen dargestellte Säure gerade nicht die Para-, sondern die Orthosulfaminmesitylensäure ist.



Orthosulfaminmesitylensäure,



Parasulfaminmesitylensäure.

Durch Kochen von Mesitylensulfamid mit Chromsäurelösung wird nur die Orthosulfaminsäure, durch Oxydation des Sulfamids mittelst Kaliumpermanganat aber ein Gemenge beider Sulfaminmesitylensäuren erhalten.

Ueber die Darstellung und Trennung dieser Säuren werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung berichten und begnüge mich hier mit der kurzen Angabe ihrer Eigenschaften und ihrer über die Constitution entscheidenden Zersetzungen.

Die Orthosulfaminmesitylensäure entspricht im Allgemeinen der Beschreibung, welche Hall und Remsen von ihrer Sulfaminsäure gegeben haben, doch haben Diese sie nicht in ganz reinem Zustande erhalten.

Den Schmelzpunkt der von unoxydirtem Sulfamid völlig befreiten Säure fand ich nicht bei 247°, sondern bei 259° (corr. 263°).

Die Säure ist in heissem Wasser schwer, in kaltem fast gar nicht, in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich.

---

[1]) Diese Berichte X, 1040.

[2]) Ebendaselbst XI, 894.

Beim Erkalten der wässerigen oder weingeistigen Lösung krystallisirt sie in wasserfreien, derben, kurzen, glasglänzenden Prismen.

Ihr Bariumsalz krystallisirt sehr gut in grossen, halbkugeligen Gruppen langer, seideglänzender Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Löslichkeit des Salzes nimmt mit der Temperatur rasch zu.

100 Theile Wasser lösen bei 0° nur 3.27 Theile, bei 20—22° schon 14 Theile des krystallisirten Salzes.

Das Kupfersalz enthält nach meinen Bestimmungen ebenfalls 3 Mol. Krystallwasser. Es ist in der Kälte einigermassen schwer löslich. Seine heisse, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus hellblauen, seideglänzenden Nadeln bestehenden, weichen, lockeren Krystallmasse. Das entwässerte Salz ist dunkelgrün. Kalilauge löst das entwässerte Salz mit dunkelblauer Farbe.

Die Parasulfaminmesitylensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem aber sehr viel leichter als die Orthosulfaminsäure löslich. Aus ihrer heissen, wässerigen Lösung wird sie beim Erkalten in langen, feinen Nadeln ausgeschieden, die kein Krystallwasser enthalten. In Alkohol und Aether ist auch diese Säure sehr leicht, in Chloroform nur sehr wenig löslich.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 276° (corr.), indess beginnt bei dieser Temperatur bereits eine Zersetzung. Die einige Zeit im Schmelzen erhaltene Säure erstarrt zu einer gelblichen, amorphen Masse, die dann schon bei niederer Temperatur wieder schmilzt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird aus dieser Parawie aus der Orthosulfaminsäure Mesitylensäure abgespalten.

Das Bariumsalz der Parasulfaminsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in langen, sternförmig gruppirten Nadeln.

100 Theile Wasser lösen bei 0° 2.05 Theile des krystallisirten Salzes. In der Wärme ist dieses sehr viel reichlicher löslich.

Das Kupfersalz ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von dem Salz der Orthosulfaminsäure. Aus heisser Lösung abgeschieden, bildet es sehr kleine, harte, monokline Prismen von lebhaft ultramarinblauer Farbe.

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser. Das entwässerte Salz ist hell blaugrün. Von Kalilauge wird dies Salz nicht gelöst, sondern zersetzt.

Die Orthosulfaminmesitylensäure wird durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd unter Ammoniakentwickelung leicht und vollständig zersetzt. Die Sulfamingruppe wird dabei aber nicht durch die Gruppe OK, sondern durch Wasserstoff ersetzt, so dass also Mesitylensäure entsteht und ein Schluss auf die Constitution der Sulfaminsäure aus dieser Zersetzung sich nicht ziehen lässt.

In ähnlicher Weise findet nach Senhofer[1]) eine Ersetzung der SO_3H-Gruppe durch Wasserstoff statt bei einer Toluoldisulfonsäure, welche in der Kalischmelze neben Isorcin Salicylsäure liefert, ferner, wie ich beobachtete[2]), beim Schmelzen der Mesitolschwefelsäure, sowie der zweiten Sulfonsäure des flüssigen Metaxylenols mit Kaliumhydroxyd, wobei durch eine glatt verlaufende Reaction Orthooxymesitylensäure, beziehungsweise Parahomosalicylsäure entsteht.

Der hier neu hinzugekommene Fall zeigt, dass diese Art der Zersetzung nicht mit Nothwendigkeit an die gleichzeitige Oxydation einer Alkylkette und die Entwickelung von Wasserstoff gebunden ist.

Ich hoffe nächstens durch weitere Arbeiten zur Ermittelung ihrer Abhängigkeit von der Stellung der Sulfongruppe zu den übrigen Seitenketten geführt zu werden.

Kürzlich ist von Barth und Schreder[3]) auf abweichende Resultate bei Anwendung von Natrium- statt Kaliumhydroxyd hingewiesen worden.

Die Orthosulfaminmesitylensäure verhält sich ebenfalls in der Natronschmelze anders, als oben beschrieben wurde. Freilich wird auch hier nicht eine Oxymesitylensäure, sondern Mesitylensäure gebildet; die Zersetzung findet aber erst in wesentlich höherer Temperatur statt, und, augenscheinlich hierdurch bedingt, läuft eine andere Zersetzung nebenher, nämlich die Abspaltung von Kohlensäure. Nachdem die Mesitylensäure mit Wasserdämpfen aus der angesäuerten Lösung der Schmelze abdestillirt ist, krystallisirt aus dem Rückstand in erheblicher Menge das bei 137° schmelzende Metaxylolsulfamid, welches sich wie seine Homologen gegen schmelzende Alkalien sehr widerstandsfähig zeigt.

Da ich für dieses Sulfamid die Stellung 1, 3, 4 der Seitenketten nachgewiesen habe, so ist schon seine Entstehung ein Beweis für die angegebene Constitution der betreffenden Sulfaminmesitylensäure.

Als weiterer Beweis kommt aber hinzu, dass die hier von vornherein als Parasulfaminmesitylensäure bezeichnete isomere Säure durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd leicht und vollständig in eine Oxymesitylensäure und zwar nicht in die bisher allein bekannte Ortho-, sondern in die Paraoxymesitylensäure übergeführt wird.

Diese Paraoxymesitylensäure lässt sich nicht mit Wasser überdestilliren; zu ihrer völligen Reinigung wird sie daher zweckmässig zunächst in den mit Wasserdämpfen leicht destillirbaren Methyl- oder Aethyläther und nach dessen Verseifung noch in das gut krystallisirende Bariumsalz übergeführt.

---

[1]) Ann. der Chem. 164, 184.
[2]) Ann. der Chem. 194, 282.
[3]) Diese Berichte XII, 417.

Alkohol und Aether lösen die Säure leicht, Chloroform fast garnicht. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Die Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Färbung.

Aus der langsam erkaltenden, heiss gesättigten, wässerigen Lösung wird die Säure in einzelnen, haarfeinen, mitunter schwach gefiederten, biegsamen Nadeln ausgeschieden, die man leicht von mehr als 10 cm Länge erhält.

Die weingeistige Lösung liefert kürzere, compactere Nadeln. Die krystallisirte Säure ist wasserfrei, weicht hierin also ab von ihren Homologen, der Paraoxybenzoësäure und den Homoparaoxybenzoësäuren, mit denen sie in ihrem sonstigen Verhalten grosse Uebereinstimmung zeigt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223° (corr.)

Die geschmolzene Säure erstarrt zu einer gross krystallisirten Masse. Durch vorsichtiges, weiteres Erhitzen lässt sie sich unzersetzt in kleinen Nadeln sublimiren. Mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt, spaltet sie sich schnell und vollständig in Kohlensäure und das feste Metaxylenol, welches ich früher [1]) beschrieben habe und für dessen Constitution (1, 2, 3) diese Bildungsweise einen weiteren Beweis liefert.

Das Bariumsalz der Paraoxymesitylensäure ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung in dünnen, glasglänzenden Prismen, die kein Krystallwasser enthalten.

Es kann, abweichend von dem Bariumsalz der Orthooxymesitylensäure, ohne Zersetzung an der Luft bei 150° getrocknet werden.

Mit der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes geben Metallsalze die folgenden Reactionen:

Eisenchlorid: Braune, auch in heissem Wasser lösliche Fällung, in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiv dunkelbrauner Farbe löslich.

Schwefels. Zink: In der Kälte keine Fällung. Die Lösung trübt sich aber beim Erhitzen und wird in der Kälte wieder klar.

Schwefels. Kupfer: Hellgrüner, flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich reichlich löst und beim Erkalten als krystallinisches Pulver wieder abgeschieden wird.

Salpeters. Blei: Weisse Fällung, löslich in Essigsäure, sowie in viel heissem Wasser, beim Erkalten der Lösung kleine Nadeln bildend.

Salpeters. Silber: Flockiger Niederschlag, der sich in der Hitze leicht löst und beim Erkalten in Nadeln krystallisirt.

Der Methyl- und Aethyläther der Paraoxymesitylensäure sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, gut krystallisirbar, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

---

[1]) Diese Berichte XI, 26.

Der Methyläther scheidet sich aus warmem Wasser, worin er etwas löslich ist, in sehr langen, biegsamen Nadeln aus, die nach dem Abfiltriren eine locker, asbestartig verfilzte Krystallmasse bilden. Er schmilzt bei 130°.

Der Aethyläther bildet nach der Destillation mit Wasserdämpfen zunächst ölige Tropfen, die aber bald erstarren. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt der Aether in langen, feinen Nadeln, aus stärkerem in derberen Prismen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113°.

Die Paraoxymesitylensäure lässt sich auch aus der β-Amidomesitylensäure gewinnen. Wird letztere in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und die heisse Lösung mit einer unzureichenden Menge von salpetrigsaurem Kalium versetzt, so scheidet sich beim Erkalten die Oxysäure aus.

Ich habe die so erzeugte und aus ihrem Bariumsalz wieder abgeschiedene Säure in ihren Eigenschaften und Reactionen ganz mit der aus Sulfaminsäure gewonnenen übereinstimmend gefunden; nur der Schmelzpunkt lag um einige Grade niedriger, da die Menge der auf diesem Wege dargestellten Säure zu gering war, um eine völlige Reinigung durch vorgängige Darstellung eines Aethers zu erlauben.

162. H. Köhler: Einiges über das Quecksilberjodid.

[Aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 5. April.)

In unseren chemischen Hand- und Lehrbüchern (z. B. Fittig, Gmelin-Kraut) findet man vielfach die Angabe, dass das Quecksilberjodid bei einer Temperatur von etwa 238° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit schmilzt. Im Laufe der Zeit bin ich häufig in die Lage gekommen, Quecksilberjodid von andern, ähnlich gefärbten Quecksilberverbindungen (Chlorojodiden) mit Zuhülfenahme des Schmelzpunkts zu unterscheiden. Ich machte dabei die Bemerkung, dass obige Angaben auf einer ganz falschen Beobachtung beruhen müssen. Ich fand nämlich den Schmelzpunkt des Quecksilberjodids bei den verschiedensten Präparaten stets genau zwischen 253—254° (Zincke's Thermometer von Dr. Geissler). Auch ist nach meiner Beobachtung die Farbe der geschmolzenen Masse niemals bernsteingelb, sondern stets blutroth, etwa von der Farbe des Chromacichlorids oder des Broms. Es fiel mir ausserdem noch auf, dass gegen den Schmelzpunkt hin (schon etwa bei 230°) die reingelbe Farbe des Jodids, welche bei 150° eintritt, in ein tiefes Orange übergeht.

Eine andere Beobachtung möchte ich hier noch anfügen. Schlesinger[1]) giebt an, dass sich das Quecksilberjodid aus einer Lösung

[1]) Repert. 25, 74 und Gmelin-Kraut VI. Aufl., Bd. III, p. 772.

in heisser Salpetersäure besonders schön krystallisirt erhalten lasse. Diesen Versuch habe ich wiederholt. Löst man das Jodid in heisser concentrirter Salpetersäure, so wird viel Jod frei und beim Erkalten erhält man lebhaft glänzende, kleine Blättchen von helloranger Farbe, deren Identität mit Quecksilberjodid mir zweifelhaft erscheint. Wendet man aber verdünnte Salpetersäure an, so wird allerdings die Abscheidung von Jod vermieden, allein es löst sich dann auch nur äusserst wenig des Jodids auf und beim langsamen Erkalten erhält man ebenfalls keine schönen Krystallisationen. Das beste Lösungsmittel, zum Zwecke der Krystallisation des Quecksilberjodids, habe ich in der concentrirten Salzsäure gefunden. Kochende, concentrirte Salzsäure löst eine reichliche Menge des Jodids mit gelbgrüner Farbe auf, ohne dass Zersetzung eintritt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich daraus das Quecksilberjodid in prächtig rothen Krystallen aus von seltener Grösse und vom lebhaftesten Diamantglanz mit grünlichem Reflex. Hr. Behrens, der die Güte hatte, die Krystalle zu bestimmen, theilt mir mit, dass es tetragonale Prismen mit vorherrschend ausgebildeten Protopyramiden sind. Sie sind zu zwei- und dreizeiligen Stäbchen vereinigt und zeigen in Folge der pyramidalen und prismatischen Hemietropie zwei Arten von Flächen, zackige, die der pyramidalen, und glatte, die der prismatischen Hemietropie entsprechen.

Zu vorstehender Publikation wurde ich nur veranlasst durch die unangenehme Lage, in die ich in Folge jener falschen Angaben gekommen war. Gewiss sind diese Beobachtungen auch schon von manchem Anderen gemacht worden; allein ich glaubte im Interesse der Zuverlässigkeit der Angaben unserer chemischen Hand- und Lehrbücher zu handeln, wenn ich dieselben mittheilte.

Delft, 4. April 1879.

---

163. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Körper.

(Eingegangen am 5. April.)

Nach dem vor kurzem von uns ausführlich mitgetheilten Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte durch Luftverdrängung [1]) beabsichtigen wir, das Volumgewicht des Dampfes einiger solcher Substanzen zu ermitteln, deren Molekulargewichte zu erfahren von theoretischer Wichtigkeit erscheint und durch das neue Verfahren erleichtert, beziehungsweise ermöglicht wird. Wir berichten heute über einige in diesem Sinne angestellte Versuche.

---

[1]) Diese Berichte XI, 2253.

Phosphorpentasulfid.

Während man die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids sehr häufig bestimmt hat, um die Dissociation desselben zu untersuchen, sind unseres Wissens Versuche zur Bestimmung der Dichte des Phosphorpentasulfidgases (wohl wegen des hohen Siedepunktes) noch nicht ausgeführt und man weiss daher nicht, ob dies, dem Pentachlorid chemisch völlig analog wirkende Sulfid sich unzersetzt vergast, oder ob es sich beim Verdampfen, ähnlich dem Chlorid, in Trisulfid und Schwefel spaltet. Diese Frage kann durch die Dampfdichtebestimmung leicht entschieden werden, denn für die unzersetzte Substanz berechnet sich die Dichte zu 7.67, für eine Mischung von Trisulfid und Schwefel S_6 zu 5.75, endlich für ein Gemenge von Trisulfid und Schwefel S_2 zu 3.83.

Das Phosphorpentasulfid, welches nach Kekulé's Methode so leicht darstellbar ist, scheint bisher selten analytisch rein erhalten worden zu sein. Uns ist nur eine von Berzelius herrührende Analyse desselben bekannt, zu welcher übrigens das Material auf ganz anderem Wege dargestellt war. Um es chemisch rein zu gewinnen, verfuhren wir, nach mehrfachen vergeblichen Versuchen, folgendermassen: 40 Th. Schwefel und 18.5 Th. rother Phosphor wurden zusammengeschmolzen, die Masse gepulvert, in eine mit Kohlensäure gefüllte Retorte gebracht und ca. $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ abdestillirt; etwa vorhandener Schwefel, Phosphor oder flüchtigere Phosphorsulfide mussten so entfernt sein. Der in der Retorte gebliebene Rückstand wurde gepulvert, in eine neue, ebenfalls Kohlensäure enthaltende Retorte gebracht und überdestillirt. Das Destillat ist reines Pentasulfid; es bildet eine hellgelbe, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, destillirt erstarrt es, namentlich an den Glaswänden, zu sehr schönen Krystallen. Den Schmelzpunkt, der bisher noch nicht beobachtet worden zu sein scheint, fanden wir bei 274—276° C. Der Siedepunkt liegt nach Hittorf bei 530° C. Die Analyse führten wir nach der Methode von Carius aus.

I.	Substanz	0.1950	$Ba SO_4$	= 1.0205
II.	-	0.2075	$Ba SO_4$	= 1.0920
III.	-	0.1995	$Mg_2 P_2 O_7$	= 0.2015
IV.	-	0.1980	$Mg_2 P_2 O_7$	= 0.1990.

	Berechnet	Gefunden	
S	72.07	71.87	72.26
P	27.93	28.20	28.06.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im Stickgas nach dem neulich geschilderten Verfahren ausgeführt. Der Siedepunkt des Phosphorpentasulfids liegt indessen so hoch (530°), dass die Methode der Erhitzung eine kleine Modification erfahren musste. Es wurde nämlich der das Bleibad heizende 15-Brenner mit einem oben und unten offenen cylindrischen Eisenblechschirm umgeben, welcher 440 mm Höhe und 154 mm

Durchmesser hat; das untere Ende desselben befand sich 80 mm unter den Brennermündungen. Oben wurde der Cylinder mit einem kreisförmigen, schwach gewölbten Eisenblech bedeckt, welches in der Mitte eine ebenfalls kreisförmige, der Peripherie des Cylinderquerschnittes concentrische Oeffnung von 45 mm Durchmesser hat. Durch diese Vorrichtung wird ein so regelmässiges Brennen der Gasflammen bewirkt, dass man die Temperatur des Bleibades, welche schon nach kurzer Zeit völlig constant wird, leicht bis zur Rothglühhitze steigern kann. Die Gefässe waren die neulich beschriebenen Glasapparate *b* (vgl. Fig. 1 und 2 auf Seite 2254 und 2255 diese Berichte XI). Das cylindrische Gefäss derselben, sowie noch ein kurzes Stück des Stiels wurden äusserlich mit einer 2—4 mm dicken Lehmschicht beschlagen. Nach jedem Versuch überzeugte man sich durch Entfernen der Lehmschicht, dass das Glas keine Formänderung erlitten hatte. Vor dem Einführen in das Bleibad müssen die beschlagenen Gefässe vorsichtig angewärmt werden, um ein Springen der Lehmschicht zu vermeiden. Die Resistenz, welche, durch diesen Beschlag geschützt, gewöhnliches Thüringer Glas gegen die Einwirkung der Hitze zeigt, hat uns in Erstaunen gesetzt. Wir haben einige so hergerichtete Gefässe während etwa einer Stunde in das dunkelroth glühende Bleibad getaucht, ohne dass sich ihre Form im geringsten geändert hätte. Die Bestimmungen gehen ebenso rasch und leicht vor sich, wie die früher beschriebenen. Die Temperatur war so gewählt, dass das Blei dunkle Rothgluth zeigte. Nach dem Erkalten fanden sich die Wände der Gefässe mit schön goldgelben Krystallen des Sulfids bedeckt.

Die Bestimmungen ergaben:

I. Substanz 0.1220 g, Barom. 708.8 mm, Zimmertemperatur 16°, Stickgasvolumen 14.3 ccm.

II. Substanz 0.1095 g, Barom. 699.3 mm, Zimmertemperatur 15°, Stickgasvolumen 12.9 ccm.

	Berechnet für P_2S_5	Gefunden	
Dampfdichte:	7.67	7.63	7.67.

Der Versuch zeigt also, dass das Phosphorpentasulfid beim Verdampfen keine Dissociation erleidet, sondern dass sein Dampf nur aus Molekülen von der Zusammensetzung P_2S_5 besteht. — Wir sind damit beschäftigt, noch andere Phosphorsulfide auf ihre Dampfdichte zu untersuchen. Ueber den unerwarteten Verlauf, welchen diese Untersuchungen nehmen, denken wir, bald Näheres mitzutheilen.

Indiumchlorid.

Seit durch die Untersuchungen von Bunsen[1]) die specifische Wärme des Indiums bekannt ist, hat man das früher angenommene

---

[1]) Pogg. Ann. 141, 1.

Atomgewicht des Indiums, 75.6, durch 113.4 ersetzt und gebraucht demnach für das Oxyd, statt der früher üblichen Bezeichnung InO, die Formel In_2O_3. Das Indium wird nicht mehr dem Zink, sondern dem Aluminium an die Seite gestellt. Für die Frage nach der Valenz des Indiums war es nun von Wichtigkeit, die Dampfdichte einer seiner Verbindungen zu bestimmen, was bisher noch nicht geschehen ist. Denn es ist noch unentschieden, ob z. B. das Indiumchlorid, entsprechend den Chloriden des Eisens und Aluminiums, die Formel In_2Cl_6, oder aber die halbe Molekulargrösse, $InCl_3$, besitzt, mit anderen Worten, ob das Indium vier- oder dreiwerthig ist. Wir haben deswegen die Dampfdichte des Indiumchlorids bestimmt. Das Chlorid bereiteten wir uns, nach Winkler und Richard Meyer, durch Verbrennen des Metalls in Chlor und Sublimation des Produktes im Chlorstrome. Es bildete weisse, leichte, lebhaft glänzende Blättchen, die ohne Schmelzung sublimiren. Es ist äusserst zerfliesslich und löst sich in Wasser unter Zischen. Die Analyse ergab:

Substanz 0.2028, $AgCl$ 0.3890, Ag 0.0049, In_2O_3 0.1272.

	Berechnet	Gefunden
Cl	48.43	48.25
In	51.57	51.77.

Das Indiumchlorid gleicht zwar äusserlich dem Chloraluminium und abgesehen von der Farbe, dem Eisenchlorid, ist aber bei weitem schwerer flüchtig. Denn während diese Chloride schon unter der Siedetemperatur des Schwefels und Quecksilbers kochen, verflüchtigt sich das Indiumchlorid noch nicht im Dampfe des weit oberhalb 440° siedenden Perchlordiphenyls und sublimirt erst langsam im siedenden Fünffachschwefelphosphor (530°). Bei Dunkelrothgluth verdampft es zwar reichlich, aber noch keineswegs rapide und erst bei beginnender Hellrothglühhitze geht es momentan in den Zustand eines normalen Gases über. Wir mussten daher das Bleibad, sowie die Gefässe aus Thüringer Glas verlassen und verwandten solche aus schwer schmelzbarem Glase, die, mit einer Lehmschicht bekleidet, in einen geeigneten Gasofen gestellt wurden. Die Temperatur des letzteren konnte durch Beschränkung des Luftzuges leicht so regulirt werden, dass die Gefässe beginnende Hellrothgluth zeigten, welche sie gut ertrugen. Wie bei dem Bleibade stellt sich auch hier, schon nach kurzem Erhitzen, eine völlig constante Temperatur ein, so dass aus dem Entbindungsrohr keine Gasblasen mehr entweichen. Zu noch höheren Temperaturen (bis zur intensiven Gelbrothgluth) durften wir nicht gehen, da die Gefässe dann deformirt wurden.

Die im Stickgase ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab:

Substanz 0.0852 g, Barom. 724.3 mm, Zimmertemperatur 16°.5 C., Stickgasvolumen 9.5 ccm.

	Berechnet für In_2Cl_6	Berechnet für $InCl_3$	Gefunden
Dampfdichte:	15.20	7.60	7.87.

Sonach kommt dem Indiumchlorid eine Molekularformel zu, welche von den für das Eisenchlorid und die Halogenverbindungen des Aluminiums geltenden durchaus verschieden ist. Denn während für diese die Dampfdichten scharf zu den Formeln:

$$Fe_2Cl_6, \ Al_2Cl_6, \ Al_2Br_6, \ Al_2I_6$$

stimmen, (Deville und Troost bestimmten dieselben sowohl bei 350 und 447° als auch beim Siedepunkt des Zinks, 1040°, mit genau gleichem Ergebnisse) hat das Indiumchlorid die Molekulargrösse $InCl_3$ und ist demnach das Indium nicht den vierwerthigen Metallen der Eisengruppe, sondern den dreiwerthigen Elementen zuzuzählen. Die Annahme, dass etwa das Indiumchlorid im Dampfzustande eine Mischung von Cl_2 und einem (für sich nicht existirenden) In_2Cl_4 sei, ist unwahrscheinlich, da ja das Indium keine den Eisenoxydulverbindungen entsprechende Reihe von Derivaten, sondern, wie das Aluminium, nur eine Serie von Verbindungen bildet. — Es versteht sich von selbst, dass wir uns nach Beendigung des Versuchs überzeugten, dass kein freies Chlor im Apparate vorhanden war. Das Indiumchlorid fand sich in schönen, glänzenden Krystallen völlig unverändert wieder.

Bei der Fortsetzung unserer Versuche beabsichtigen wir, unter Anwendung geeigneter Gefässe, zu noch höheren Temperaturen überzugehen und einige schwerer flüchtige Körper, wie Zink, Magnesium, Zinnober (für den Mitscherlich eine ganz abnorme Dichte fand) ferner Chromchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorür etc. auf ihre Dampfdichte zu untersuchen.

Zürich, März 1879.

---

164. Arthur Calm: Ueber die Dampfdichte constant siedender wässeriger Säuren.

(Eingegangen am 5. April.)

Die constant siedenden Verbindungen, welche die Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Salpetersäure und Ameisensäure mit Wasser bilden, sind, wie Roscoë 1860 gezeigt hat, keine wahren chemischen Verbindungen, da die Zusammensetzung ihrer Destillate sich mit dem Drucke ändert.

Auffallend bleibt dabei, dass das Verhältniss zwischen Säuremolekülen und Wassermolekülen ein sehr einfaches ist; ein Umstand, welcher ja s. Z. zu der Annahme, dass es sich um wirkliche Verbindungen handele, geführt hat. Es schien daher von Interesse, das specifische

Gewicht der Dämpfe dieser wässerigen Säuren, von denen meines Wissens bisher nur die Salzsäure durch Bineau auf ihre Dampfdichte geprüft ist, zu bestimmen, und ich habe darüber einige Versuche angestellt. Die Dichte der wässerigen Ameisensäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure liess sich im Xyloldampfe nach V. Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode leicht bestimmen. Bei der Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure, bei denen natürlich die Anwendung des Quecksilbers ausgeschlossen ist, versuchte ich die V. Meyer'sche Luftverdrängungsmethode, sowie das von Habermann modificirte Dumas'sche Verfahren anzuwenden, musste die Versuche aber aufgeben, da beide Säuren sich beim Verdampfen merklich unter Bildung von salpetrigen, beziehungsweise Joddämpfen zersetzen.

Ameisensäure.

Die Ameisensäure bildet bekanntlich mit Wasser eine völlig constant bei 105^0 siedende Verbindung von der Zusammensetzung

$$2CH_2O_2 + H_2O.$$

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab, dass der Dampf derselben keine Verbindung von dieser Molekulargrösse, sondern, wie zu erwarten, eine Mischung dreier Moleküle ist, denn die Dampfdichte entspricht der Formel:

$$\frac{2CH_2O_2 + H_2O}{3}$$

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	1.26	1.26; 1.24; 1.27.

Bromwasserstoffsäure.

Die wässerige Bromwasserstoffsäure siedet bei 126^0 und hat nach Bineau die Zusammensetzung $HBr + 5H_2O$. Ihr Dampf ist ebenfalls ein Gemenge von 6 Molekülen, wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	0.99	1.03; 1.00.

Chlorwasserstoffsäure.

Die Verbindung, welche Salzsäure mit Wasser bildet, hat die Zusammensetzung $HCl + 8H_2O$ und siedet bei 110^0. Die Dampfdichte derselben ist schon von Bineau ermittelt und zu 0.69 gefunden worden, wonach auch ihr Dampf ein Gemenge von 9 Molekülen ist. Die von mir ausgeführten Bestimmungen stehen mit denen Bineau's in Uebereinstimmung und ergaben

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	0.69	0.65 0.70.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

165. Heinrich Fischli: Zur Kenntniss der Paratoluylsäure und Terephtalsäure.

(Eingegangen am 5. April.)

Im Verlaufe einer Untersuchung, welche bezweckt, von den Halogenderivaten der Paratoluylsäure aus zu den noch unbekannten substituirten Terephtalsäuren zu gelangen, wurde ich gewahr, dass die Chemie der Paratoluylsäure noch zahlreiche Lücken bot. Diese habe ich theilweise ausgefüllt; ich erlaube mir, zunächst über die dies betreffenden Versuche zu berichten, um alsdann einige Versuche über die Monobromterephtalsäure mitzutheilen.

Von der Paratoluylsäure kennt man bis jetzt genauer: die Salze, das Chlorid, den Aethyläther, das Nitril und einige Nitro-, Brom- und Bromnitrosubstitutionsprodukte. Das Amid ist zwar mehrfach dargestellt, aber offenbar noch nicht rein erhalten worden; über Sulfotoluylsäuren, durch Oxydation von Cymolsulfhydraten erhalten, liegen mehrfache, theilweise nicht übereinstimmende Mittheilungen vor; aus der Paratoluylsäure selbst hatte man bisher noch keine Sulfosäure erhalten.

Ueber die Eigenschaften der Toluylsäure habe ich dem Bekannten wenig hinzuzufügen. Den Schmelzpunkt, welcher zu 176 und 178° angegeben ist, fand ich für die destillirte Säure bei 180°. Den Siedepunkt, der meines Wissens noch nicht bestimmt worden, fand ich bei 274—275° (corrig.) Das Material gewann ich aus Camphercymol.

Paratoluylamid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\CONH_2\end{array}\right. .$$

Cahours[1]) erhielt durch Einwirkung von Toluylchlorid auf kohlensaures Ammoniak das Amid der Toluylsäure. Spica[2]) erhielt dasselbe aus den Rückständen der Einwirkung von Rhodankalium auf Paratoluylsäure, er giebt den Schmelzpunkt desselben zu 135—136° an, während Cahours nichts über seine Eigenschaften mittheilt.

Ich stelle mir dasselbe wie Cahours dar und erhielt es nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, bei 151° (unrein schmilzt es schon bei 132°) schmelzenden Nädelchen oder Blättchen. Diese sind in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser schwieriger löslich. Es bildet eine Silberverbindung, welche sich jedoch beim Umkrystallisiren zum Theil zersetzt.

---

[1]) Liebig's Annalen 108, 317.
[2]) Diese Berichte IX, 82.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	10.37 pCt.	9.89 pCt.

Paratoluanilid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ CON\left\langle\begin{matrix}H\\ C_6H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.,$$

erhielt ich durch Einwirkung von Toluylchlorid auf mit viel Aether verdünntes Anilin. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist bildete es sehr schöne, weisse Blättchen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 139°.

Eine Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	79.62 pCt.	79.50 pCt.
H	6.16 -	6.50 - .

Paratoluylsäuremethyläther,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ COOCH_3\end{matrix}\right..$$

Entsteht aus Toluylchlorid und Methylalkohol. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols geht bei 214—218° ein Oel über, welches durch Waschen mit Wasser gereinigt, in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, gelbe Oel erstarrte, in eine Kältemischung gestellt, sehr bald zu schönen Krystallen. Charakteristisch für diese Substanz ist ihr ausserordentlich angenehmer, intensiver Geruch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 32°, der Siedepunkt bei 217°; (der schon von Noad dargestellte Aethyläther ist eine Flüssigkeit, welche bei 225° kocht).

Eine Dampfdichtebestimmung, nach der Quecksilberverdrängungsmethode von V. Meyer im Amylbenzoatdampfe ausgeführt, ergab:

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.18	5.09.

Sulfoparatoluylsäure,

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ SO_3H\\ CO_2H\end{matrix}\right..$$

Leitet man die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure, so werden dieselben rasch absorbirt, die Masse erwärmt sich und bildet zuletzt einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkt giesst man die Reactionsmasse vorsichtig in Wasser, in dem sie sich zu einer schön grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Durch Ueberführen in ihr in heissem Wasser lösliches Bleisalz

wurde die Sulfosäure von der Schwefelsäure getrennt. Durch Behandeln des Bleisulfotoluylates mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich die freie Säure in weissen Nädelchen. Sie ist ist sehr leicht löslich in Wasser, von Alkohol wird sie etwas schwieriger und von Aether nicht aufgenommen. Sie zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung. Auffallend ist, dass sie nicht im geringsten zerfliesslich, ja kaum hygroskopisch ist. Lässt man ihre wässrige Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so hinterbleiben gut ausgebildete Prismen.

Die Analyse der freien Säure ergab:

	Berechnet für $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_3H\end{array}\right.$	Gefunden
S	14.86	14.58.

Die Säure und ihre Derivate sind durch Schönheit und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Ob die Säure mit einer der bereits bekannten identisch ist, erscheint zweifelhaft. Flesch, Bechler und Fittica bereiteten solche durch Oxydation von Cymolmercaptanen. Aber Fittica beschreibt seine Säure als in Wasser nicht löslich (ein auffallendes Verhalten bei einer Sulfosäure), und die im Wasser leicht lösliche Säure von Bechler zersetzt sich, wie dieser angiebt, schon bei 100°; beides erhebliche Abweichungen von einander und von meinen Beobachtungen. Die Theorie lässt die Existenz von nur 2 Sulfoparatoluylsäuren zu. Uebrigens ergiebt sich aus Fittica's Beschreibung, dass dieser zu wenig Säure besass, um sie zu charakterisiren.

Die im Folgenden beschriebenen Salze wurden durch Sättigen der Sulfosäure mit Carbonaten erhalten.

Sulfoparatoluylsaures Blei,

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_3\\CO_2\end{array}\right.\!\!\begin{array}{l}\\ \rangle Pb\\ \\ \end{array} + 3H_2O.$$

Bildet schöne, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	11.37 pCt.	11.35 pCt.
Pb	49.16 -	49.05 - .

Sulfoparatoluylsaures Silber,

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\SO_3 - Ag\\CO_2 - Ag\end{array}\right. + H_2O.$$

Es stellt schöne, weisse Prismen dar, seine Löslichkeit ist wie die des Bleisalzes. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
Ag	50.02 pCt.	49.69	49.85 pCt.
H_2O	4.01 -		3.56 pCt.

Sulfoparatoluylsaures Barium,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\CO_2\end{cases}Ba + 3H_2O.$$

Es ist dies ein sehr lösliches Salz, welches leicht verwittert. Wasser und Bariumbestimmung lieferten:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	13.33 pCt.	13.80 pCt.
Ba	39.03 -	38.69 - .

Sulfoparatoluylsaures Magnesium,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3\\CO_2\end{cases}Mg + 7H_2O.$$

Entsteht beim Kochen von Magnesia usta mit Sulfotoluylsäure und bildet prachtvolle, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	34.61 pCt.	34.64 pCt.
Mg	10.08 -	9.89 - .

Sulfoparatoluylamid,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_2NH_2.\\CONH_2\end{cases}$$

Fein zerriebene, trockene Sulfotoluylsäure wurde mit Fünffachchlorphosphor auf 160° erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids hinterblieben gelbbraune Krystalle, welche ich direct zur Umwandlung in das Amid verwandte.

Zur Darstellung wurden dieselben mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak zusammengebracht, wobei lebhafte Reaction eintrat. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, in dem es ganz erheblich löslich ist, und Entfärben mit Thierkohle konnte das Amid in prachtvollen, atlasglänzenden, langen Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 228°. Die bei 160° getrocknete Substanz ergab bei der Stickstoffbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
N	13.09	13.38.

Die über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz hält noch eine auf ½ Mol. stimmende Menge Wasser zurück, welche bei 160° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	4.06	4.05.

Monobromterephtalsäure,

$$C_6H_3Br\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Halogensubstitutionsprodukte der Terephtalsäure sind bisher, so vielfach diese Säure auch sonst untersucht ist, noch nicht erhalten worden. Eine Chlorterephtalsäure könnte vielleicht bei der Behandlung von Oxyterephtalsäure mit Chlorphosphor entstehen. Zur Gewinnung einer gebromten Terephtalsäure hat schon Landolph[1]) vergeblich Bromcymol und Bromtoluylsäure mittelst Chromsäure zu oxydiren versucht; es gelang ihm nicht eine zweibasische Säure zu erhalten. Ich habe zur Bereitung der Bromterephtalsäure mit Erfolg die Oxydation der Bromtoluylsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat angewandt.

Zur Darstellung wurde nach Brückner[2]) aus Toluylsäure und Brom bereitete Bromparatoluylsäure nach der von Weith[3]) für die Umwandlung der Orthotoluylsäure in Phtalsäure gegebenen Vorschrift mit Chamäleon oxydirt. Nach dem Entfärben und Ansäuren der Flüssigkeit schied sich die Bromterephtalsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man sie vollständig rein. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, sowie in Aether, leicht dagegen in heissem Wasser und in Alkohol. Aus siedendem Wasser, sowie aus Alkohol erhält man sie in blendend weissen, aber nur mikrokrystallinischen Nädelchen. Durch Umkrystallisiren aus überhitztem Wasser oder Salzsäure (im zugeschmolzenen Rohr bei 200°) kann man sie indessen in grösseren, gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt der auf die eine oder andere Weise krystallisirten Säure liegt bei 304—305°. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse ist auffallend, dass die Säure leichter löslich ist, als die in allen Lösungsmitteln so zu sagen unlösliche Terephtalsäure, während doch in der Regel umgekehrt gebromte aromatische Säuren schwerer löslich sind, als die Muttersubstanzen. Auch schmelzen die Säure und ihre Derivate leichter als die Terephtalsäure und ihre entsprechenden Abkömmlinge. Eine Brombestimmung der bei 160° getrockneten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	32.65 pCt.	32.60 pCt.

Wird die Säure nur bei 120° getrocknet, so hält sie noch eine auf 1 Molekül stimmende Wassermenge zurück; die Analyse der so getrockneten Säure ergab

	Berechnet	Gefunden	
Br	30.41 pCt.	30.69	30.18 pCt.

[1]) Diese Berichte V, 268. [2]) Ebend. IX, 407. [3]) Ebend. VII, 1057.

Salze der Bromterephtalsäure.

Die Salze der Bromterephtalsäure sind nicht besonders charakteristisch. Das Kalisalz ist sehr leicht löslich und bildet seidenglänzende Nadeln. Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. Blei- und Silbersalz bilden weisse, unlösliche Flocken.

Das Silbersalz, bei 160° getrocknet, ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Ag	47.05 pCt.	47.02 pCt.,

entspricht also der Formel

$$C_6H_3Br\begin{cases}COOAg\\COOAg\end{cases}$$

Auch das Silbersalz hält, wie die freie Säure, hartnäckig Wasser zurück, wird es beim Trocknen nur auf 120° erhitzt, so stimmt die zurückgehaltene Wassermenge auf ein Molekül.

	Berechnet	Gefunden
Ag	45.29 pCt.	45.49 pCt.

Bromterephtalylchlorid,

$$C_6H_3Br\begin{cases}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{cases}.$$

Phosphorpentachlorid bildet bei der Einwirkung auf Bromterephtalsäure mit Leichtigkeit das Chlorid. Es ist dies ein farbloses und ohne Zersetzung bei 304.5—305.5° (corrig.) siedendes Oel, (Terephtalylchlorid schmilzt bei 78°) das sich mit Wasser nur langsam zersetzt. Bringt man dasselbe mit concentrirtem, wässrigen Ammoniak zusammen, so entsteht unter lebhafter Reaction

Bromterephtalamid,

$$C_6H_3Br\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}.$$

Dasselbe bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, schöne, farblose Nädelchen, welche bei 270° schmelzen und in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.52 pCt.	11.87 pCt.

Bromterephtalsäuremethyläther,

$$C_6H_3Br\begin{cases}COOCH_3\\COOCH_3\end{cases}.$$

Wurde erhalten durch Einwirkung von Bromterephtalylchlorid auf Methylalkohol. Er bildet weisse, concentrisch gruppirte Nädelchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 42° (Methylterephtalat schmilzt bei 140°), der Siedepunkt oberhalb 300°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	29.30	29.33.

Einwirkung von schmelzendem Natron auf Bromterephtalsäure.

Wird Bromterephtalsäure mit überschüssigem Natron andauernd geschmolzen, so fällt beim Ansäuren nichts aus. In der Flüssigkeit sind nur reichliche Mengen von Phenol enthalten, welches durch seinen Geruch erkannt und in Form von Tribromphenol isolirt wurde. Offenbar verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$C_6H_3Br(CO_2H)_2 + 6NaOH = NaBr + 2Na_2CO_3 + C_6H_5ONa + 3H_2O.$$

Um die Abspaltung von Kohlensäure zu vermeiden, verfuhr ich bei weiteren Versuchen folgendermassen. In eben geschmolzenes Natronhydrat trug ich Bromterephtalsäure ein, rührte gut um und liess sogleich erkalten. Beim Ansäuern der in Wasser gelösten, braunrothen Schmelze schied sich nunmehr ein reichlicher Niederschlag aus, welcher aus

Oxyterephtalsäure

bestand. Die Säure war bromfrei, in kaltem Wasser schwer löslich und gab mit Eisenchlorid die prächtig rothviolette Färbung, welche Burkhardt[1]) an der Oxyterephtalsäure beobachtet hat. Zur Reinigung wurde die Säure aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch sie als weisses, krystallinisches Pulver erhalten wurde, das bei 330° noch nicht schmolz. Zur weiteren Identificirung wurde das Silbersalz derselben dargestellt und der Analyse unterworfen

	Berechnet für $C_6H_3(OH)(CO_2Ag)_2$	Gefunden
Ag	54.55	54.85.

Ferner wurde ein Theil der Säure auf gewöhnliche Weise in den Methyläther übergeführt; er wurde in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten, welche, wie Burkhardt's Oxyterephtalsäuremethyläther, bei 91° schmolzen. Endlich wurde noch etwas von der Säure mittelst rauchender Salpetersäure und Pyroschwefelsäure in Binitrooxyterephtalsäure umgewandelt, deren Schmelzpunkt ebenfalls richtig zu 178—180° gefunden wurde, und deren sonstige so charakteristische Eigenschaften mit den von Burkhardt[2]) angegebenen genau übereinstimmten.

---

[1]) Diese Berichte X, 144.
[2]) Ebendaselbst X, 1273.

Die Bromterephtalsäure geht also bei gemässigtem Schmelzen mit Aetznatron, wie zu erwarten war, in Oxyterephtalsäure über, nach der Gleichung

$$C_6H_3Br(CO_2H)_2 + 3\,NaOH = NaBr + 2\,H_2O$$
$$+ C_6H_3(OH)(CO_2Na)_2.$$

Die Reaction verläuft glatt und die Ausbeute an Oxyterephtalsäure ist eine befriedigende. — Weitere Versuche über die Bromterephtalsäure sollen demnächst im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

166. H. Gutknecht: Zur Diagnose der Fettalkohole.

(Eingegangen am 5. April.)

Vor mehreren Jahren haben V. Meyer und Locher[1]) gezeigt, dass sich die Fettalkohole leicht als primäre, secundäre oder tertiäre charakterisiren lassen, wenn man dieselben mittelst Jodwasserstoff in Jodüre verwandelt, diese mit dem doppelten Gewicht Silbernitrit, dem man noch sein gleiches Volumen Sand zusetzt, destillirt, das erhaltene Rohdestillat mit starker Kalilauge und Kaliumnitrit schüttelt, und dann mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Die erhaltene Flüssigkeit wird auf Zusatz von Kali roth, wenn ein primärer Alkohol vorlag; bei Anwendung eines secundären ist die Flüssigkeit im Anfang blau, entfärbt sich aber beim Erkalten und lässt, mit Chloroform geschüttelt, dies als prächtig blaue Schicht zu Boden sinken, während die überstehende Flüssigkeit, gleichviel ob sauer oder alkalisch, farblos bleibt. Die tertiären Alkohole resp. Jodüre geben unter gleichen Umsänden keinerlei Farbenreaction. Die Reaction erfordert nur sehr geringe Mengen der Jodüre. Für die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butylreihe erwies sie sich als mit grosser Schärfe durchführbar. Später hat V. Meyer darauf aufmerksam gemacht[2]), dass leider ihre Anwendbarkeit in den höheren Reihen eine beschränkte ist. Er fand, dass secundäres Hexyljodür sich nicht mehr in ein Pseudonitrol überführen lässt. Es schien daher wichtig, die Grenze für die Anwendbarkeit der Reaction festzustellen, und ich habe zu diesem Zwecke einige Jodüre untersucht. Zunächst wurden

Versuche in der secundären Reihe

angestellt. Wie erwähnt, geben secundäres Jodpropyl und secundäres Jodbutyl die Blaufärbung sehr schön, während secundäres Hexyljodür

[1]) Diese Berichte VII, 1510.
[2]) Liebig's Annalen 180, p. 148.

sie nicht mehr zeigt. Es war daher zu untersuchen, wie sich secundäres Amyljodür verhalte. Zu diesem Zwecke wurde gewöhnliches Amylen mit rauchender Jodwasserstoffsäure behandelt, das resultirende Jodid mit Wasser überdestillirt, getrocknet und rectificirt. Die so erhaltene Mischung secundärer Amyljodide wurde direct verwandt. 2 g Jodid wurden auf ein Gemenge von 3 g Silbernitrit mit dem gleichen Volumen Sand im Fractionirkölbchen gegossen, wobei sich die Masse lebhaft erwärmte. Darauf ward abdestillirt und in der gewöhnlichen Weise die Reaction ausgeführt. Die Färbung des Chloroforms war eine grünlichblaue, zwar noch unzweideutig erkennbar, aber weniger schön und charakteristisch, als in der Propyl- und Butylreihe. Da sie beim secundären Jodhexyl gar nicht mehr eintritt, so ergiebt sich, dass die Grenze für die Anwendbarkeit der Reaction in der secundären Reihe beim Amyljodür erreicht ist.

Versuche in der primären Reihe.

V. Meyer hat gezeigt, dass die für die primäre Reihe charakteristische Nitrolsäurereaction (Rothfärbung) bei den Butylalkoholen noch mit voller Schärfe eintritt. Ich stellte daher zunächst ein Versuch mit dem Jodid des primären Gährungsamylalkohols an. Die Rothfärbung war eine intensive, verschwand beim Ansäuern und konnte nach Belieben durch Alkalischmachen der Flüssigkeit wieder hervorgerufen werden. Die Reaction trat also mit aller Präcision ein. — Nun wurde der gleiche Versuch mit primärem Heptylalkohol wiederholt, (primärer Hexylalkohol stand mir nicht zur Verfügung). Der Heptylalkohol wurde aus Oenanthol nach der Vorschrift von Schorlemmer[1]) durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen. Die zwischen 176 und 180° übergehende Portion wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure 6 Stunden auf 100° erhitzt, und das erhaltene Jodid mit Wasser destillirt. 1 g dieses normalen primären Heptyljodides wurden mit 2 g Silbernitrit destillirt (wie oben) und die übergehende ölige Flüssigkeit gesammelt.

Da sie sich in wässeriger Kalilauge sehr langsam löst, wurde sie mit alkoholischer Kalilauge behandelt, welche sehr leicht reagirte. Diese Lösung, mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung versetzt und angesäuert, wurde auf Zusatz von Kali intensiv orangeroth; die Reaction trat also auch hier mit Schärfe ein. — Ich habe endlich noch einen Versuch in der primären Octylreihe angestellt. Durch die Güte des Hrn. Prof. Polenz in Breslau gelangte ich in Besitz von normalem, primären Octylalkohol. Wie Hr. Prof. Polenz zugleich freundlichst mittheilte, hat einer seiner Schüler be-

[1]) Liebig's Annalen 177, 303.

reits die Octylnitrolsäure isolirt. Es war daher nur noch zu prüfen, ob die Reaction sich auch hier in der gewöhnlichen Weise mit geringen Mengen Jodür durchführen lasse. Ein wenig bei 220° siedendes Octyljodid wurde mit Silbernitrit und dem gleichen Volumen Sand destillirt. Die Reaction liess sich genau durchführen, wie bei dem Nitroheptan. Was die Empfindlichkeit derselben anbetrifft, so lässt sie kaum zu wünschen übrig, denn in einem mit dem Destillat nur befeuchteten Reagensrohr liess sich die charakteristische Rothfärbung noch vollkommen deutlich hervorrufen.

Hiernach beschränkt sich die Reaction für secundäre Alkohole auf die Propyl-, Butyl- und Amylreihe, die Nachweisung der primären Alkohole gelingt dagegen noch mit aller Schärfe in der Octylreihe, und wird wahrscheinlich auch noch in höheren Reihen möglich sein.

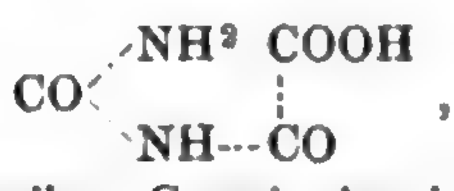
Letztere Vermuthung zu prüfen, fehlte mir leider das Material, doch wären Versuche mit primärem Nonyl-, und Decatylalkohol u. s. w. gewiss von Interesse.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

167. Arthur Calm: Notiz über die Constitution der Parabansäure.

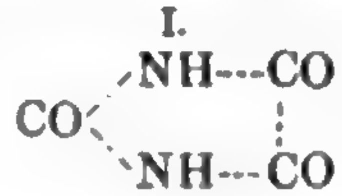
(Eingegangen am 5. April.)

Der Umstand, dass die Parabansäure durch Wasseraufnahme in Oxalursäure übergeht, sowie die von Ponomareff[1]) ausgeführte Synthese der Parabansäure aus Oxalsäure und Harnstoff, beweisen zwar unzweideutig, dass sie ein intermediäres Anhydrid der beiden letztgenannten Substanzen, oder wenn man will, ein Anhydrid der Oxalursäure,



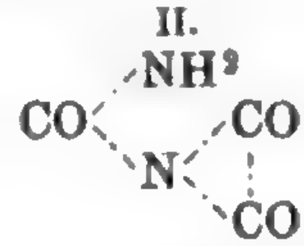
ist, allein die Frage nach ihrer Constitution ist wie Menschutkin[2]) mit Recht hervorhebt, noch nicht definitiv entschieden; denn die Oxalursäure kann auf sehr verschiedene Art 1 Mol. Wasser verlieren und es ergeben sich so etwa acht mit der Zusammensetzung der Parabansäure übereinstimmende Formeln, von denen wenigstens zwei:

I.



und

II.



a priori als gleichberechtigt erscheinen. Die erste, die übliche Con-

[1]) Diese Berichte V, 729.

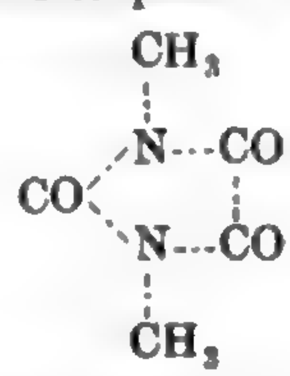
[2]) Liebig's Annalen Bd. 172, S. 88; Bd. 178, S. 201.

stitutionsformel der Parabansäure, unterscheidet sich von allen übrigen dadurch, dass sie die beiden Wasserstoffatome je an ein Stickstoffatom gebunden in symmetrischer Vertheilung enthält. Die Frage nach ihrer Richtigkeit kann daher durch eine Untersuchung der Dimethylparabansäure, des sog. Cholesterophans, entschieden werden, welches man aus parabansaurem Silber und Jodmethyl erhält. Ist die erste Formel richtig, so muss das Cholesterophan durch Wasseraufnahme in Oxalsäure, Kohlensäure und reines Methylamin gespalten werden. Die zweite Formel aber verlangt die Bildung einer Mischung von Ammoniak und Dimethylamin, und ebenso kann man sich leicht überzeugen, dass bei Annahme aller andern Formeln die Bildung von reinem Ammoniak oder aber einer Mischung desselben mit Methylamin zu erwarten wäre.

Ich habe die Spaltung des Cholesterophans ausgeführt, indem ich es mit Salzsäure auf 200° erhitzte. Das Material war nach Strecker's Vorschrift aus parabansaurem Silber, $C_3O_3N_2Ag_2$, und Jodmethyl erhalten und bildete schön perlmutterglänzende, sublimirtem Anthracen ähnliche Blättchen. Bei der angegebenen Behandlung zerfiel es glatt in Kohlensäure, Oxalsäure und reines Methylamin. Das letztere wurde mit Natronlauge überdestillirt, das Destillat ward mit Salzsäure eingedampft. Es hinterblieb ein hygroskopisches, in kaltem Alkohol leicht und ohne Rückstand lösliches Salz. Ammoniak war auch nicht in Spuren gebildet. Das Platinsalz des erhaltenen Methylamins ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	41.61	41.58.

Hiernach muss das Cholesterophan durch die Formel:



ausgedrückt werden und erscheint auch die Formel I für die Parabansäure nunmehr als bewiesen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

168. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss des Benzoylcyanids und der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 8. April.)

Nachfolgende Mittheilungen bilden eine Ergänzung der früher [1]) bezüglich des Benzoylcyanids und seiner Derivate gemachten Angaben; eine zum Theil eingehendere Beschreibung der hier und in früheren Mittheilungen besprochenen Körper soll demnächst am anderen Orte gegeben werden.

I. Benzoylcyanid.

Bezüglich der Krystallform dieses, bei langsamem Erkalten in prachtvollen, wasserklaren, oft zollgrossen Krystallen anschiessenden Körpers theilt mir Hr. Bodewig mit, dass derselbe dem monosymmetrischen Systeme angehört.

Axenverhältniss $a:b:c = 2.65654:1:2.84033$; $\beta = 60^0\ 51'$.

Formen: $q = +P\infty = \bar{1}01$; $c = OP = 001$; $a = \infty P\infty = 100$; $p = \infty P = 110$.

Normalenwinkel:

$$a:p = 100:110 = 66^0\ 41'$$
$$a:c = 100:001 = 60^0\ 51'$$
$$q:c = \bar{1}01:001 = 62^0\ 50'.$$

Krystalle langprismatisch, tafelförmig nach a; stets Zwillinge nach dieser Fläche. Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene. —

Phosphorpentachlorid wirkt, wie ich in Gemeinschaft mit Antweiler gefunden, bei gelindem Erwärmen lebhaft auf das Cyanid ein. Durch Eingiessen des flüssigen, gelblich gefärbten Reactionsproduktes in Eiswasser resultirt ein die Augen heftig angreifendes, schweres Oel, welches von beigemengtem Cyanid leicht, wenn auch nicht ohne Verlust, durch Waschen mit mässig concentrirter Kalilauge befreit und durch Rectificiren gereinigt werden kann. Die neue Verbindung bildet ein wasserhelles, eigenthümlich riechendes, ganz constant und ohne Zersetzung bei 223—224° siedendes Liquidum, welches, wie die Analysen zeigten, nach der Formel $C_8H_5Cl_2N$ zusammengesetzt und daher wohl zweifellos als Phenyldichloracetonitril, $C_6H_5 . CCl_2 . CN$, anzusprechen ist. Im Einklange mit dieser Formel steht sein Verhalten gegen Kalilauge, von welcher es beim Erwärmen unter Bildung von Kaliumcyanid, -chlorid und -benzoat allmälig gelöst wird. Ein eingehenderes Studium dieses Körpers und seiner Derivate behalten wir uns vor.

[1]) Diese Berichte X, 429, 844, 1663.

Benzoylcyanid löst sich in englischer Schwefelsäure zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit, die sich bei mehrtägigem Stehen unter Abscheidung von Benzoësäure zersetzt. Bei gelindem Erwärmen dieser Lösung erfolgt energische Zersetzung, begleitet von lebhafter Entwickelung eines Gases, das zu etwa drei Vierteln seines Volumens aus Kohlenoxyd, zu einem Viertel aus Kohlensäure besteht; das röthlichbraun gefärbte Reactionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse von Benzoësäure.

II. Phenylglyoxylsäure.

Die Phenylglyoxylsäure bildet durchweg gut charakterisirte Salze, unter denen sich namentlich die der Erdalkalien, sowie das Kalium- und Silbersalz durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. Alle bisher untersuchten Salze sind in Wasser löslich, schwer löslich nur das Silber-, Barium-, Blei- und Quecksilberoxydulsalz. Mineralsäuren scheiden aus den nicht allzu verdünnten Salzlösungen die Säure zum Theil ölförmig ab.

Das Kaliumsalz erhält man bei langsamem Verdunsten der mit Kaliumcarbonat neutralisirten, wässerigen Lösung der Säure in grossen, durchsichtigen, dünnen, quadratischen Tafeln von der Zusammensetzung $C_8H_5O_3 . K + H_2O$, die ihr Krystallwasser schon im Exsiccator verlieren. In kaltem Alkohol löst sich das Salz nur wenig, so dass eine alkoholische Lösung der Säure, mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis vermischt, sogleich zu einem Krystallbrei perlmutterglänzender Blättchen gesteht; heisser Alkohol löst es dagegen in reichlicher Menge und scheidet es beim Erkalten in charakteristischen, feinen, flachen, häufig concentrisch gruppirten, benzoësäureähnlichen Prismen ab, die nach längerem Verweilen über Schwefelsäure wasser- und alkoholfrei sind. Die Analyse ergab für das lufttrockene Salz aus wässeriger Lösung:

	Gefunden		Berechnet
K	18.91	—	18.93
H_2O	8.75	8.71	8.73;

für das aus Alkohol umkrystallisirte, exsiccatortrockene Salz:

	Gefunden	Berechnet
K	20.54	20.74.

Das Natriumsalz krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen Prismen, die sich in Alkohol, selbst in kaltem, ziemlich leicht lösen; das aus Alkohol umkrystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Salz erwies sich als wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
Na	13.27	13.37.

Ammoniumsalz, $C_8H_5O_3 . NH_4$. Breite, am Lichte sich gelb färbende, auch in Alkohol leicht lösliche Blätter.

Das **Calciumsalz** krystallisirt aus der ziemlich eingeengten, wässerigen Lösung beim Erkalten in weissen, concentrisch gehäuften, flachen Prismen, welche, einmal ausgeschieden, sich nicht eben leicht wieder in Wasser lösen. Das lufttrockene Salz, $(C_8H_5O_3)_2Ca + H_2O$, erleidet im Exsiccator keine Gewichtsabnahme, wird langsam bei 100°, rasch bei 150—160° wasserfrei:

	Gefunden	Berechnet
Ca	11.35	11.24
H_2O	5.22	5.06.

Strontiumsalz, $(C_8H_5O_3)_2Sr + H_2O$. Halbkugelig vereinigte, flache Prismen oder Blättchen, in Wasser mässig löslich; verliert sein Krystallwasser schon bei längerem Verweilen über Schwefelsäure.

	Gefunden	Berechnet
Sr	21.83	21.68
H_2O	4.45	4.46.

Das **Bariumsalz**, $(C_8H_5O_3)_2Ba$, scheidet sich aus der in der Siedehitze mit Bariumcarbonat neutralisirten und dann heiss filtrirten, wässerigen Säurelösung beim Erkalten in schönen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen ab. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, ziemlich reichlich in siedendem löslich, ganz unlöslich in Alkohol; bei 150—160° erleidet es noch keine Zersetzung. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
Ba	31.41	31.36	31.49.

Das **Silbersalz** fällt als dichter, anscheinend krystallinischer Niederschlag aus den mit Silbernitrat versetzten Lösungen der Alkalisalze. Von heissem Wasser wird es unter geringerer Zersetzung reichlich gelöst und beim Erkalten in flachen Prismen oder sechsseitigen Täfelchen, die indess ihrem optischen Verhalten gemäss nicht dem hexagonalen Systeme angehören, wieder abgeschieden.

	Gefunden		Berechnet
Ag	42.04	41.99	42.02.

Kupfersalz, $(C_8H_5O_3)_2Cu$. Kleine, grüne Krystalle von vorwiegend tafelförmigem Habitus, in Wasser leicht löslich. Das lufttrockene Salz ist wasserfrei, zersetzt sich unter Gewichtsabnahme langsam bei 140—150° und schmilzt bei 160—170° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit.

	Gefunden	Berechnet
Cu	17.71	17.54.

Das **Zinksalz** bildet kleine, zu Warzen gruppirte, schwach gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Prismen von der Zusammensetzung $(C_8H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren.

	Gefunden	Berechnet
Zn	16.21	16.33
H_2O	8.51	9.02.

Das Bleisalz scheidet sich als neutrales, wasserfreies Salz, $(C_8H_5O_3)_2Pb$, aus einer in der Wärme mit Bleicarbonat digerirten und dann siedend heiss filtrirten, wässerigen Säurelösung beim Erkalten in weissen, seideglänzende Warzen ab. Identisch damit ist der weisse, im starken Ueberschusse des Fällungsmittels minder lösliche Niederschlag, welchen neutrales Bleiacetat in einer Lösung von phenylglyoxylsaurem Kali bewirkt.

	Gefunden		Berechnet
Pb	40.53	41.35	40.99.

Die übrigen Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich; in einer Lösung von phenylglyoxylsaurem Alkali bewirkt Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium- und Aluminiumsulfat, Magnesium- und Quecksilberchlorid keine Fällung, Ferrosulfat eine röthlichviolette Färbung, Ferrichlorid einen hellbraungelben, in der Siedehitze sich wieder lösenden Niederschlag. Mercuronitrat fällt weisses Oxydulsalz, welches sich aus siedendem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt und sich beim Erkalten in hübschen, flachen, farblosen Prismen wieder abscheidet.

Die Aether der Phenylglyoxylsäure lassen sich leicht in bekannter Weise durch Sättigen einer alkoholischen Säurelösung mit Salzsäuregas bereiten. Einfacher indessen, mit Umgehung der Darstellung der freien Säure gewinnt man sie direct aus dem Benzoylcyanid nach folgendem Verfahren. Man löst letzteres in der anderthalb- bis zweifachen Gewichtsmenge des betreffenden Alkohols, senkt, um die Bildung von Benzoëäther und Blausäure möglichst zu verhindern, die Lösung sogleich in ein Kältegemisch ein und sättigt mit Salzsäuregas. Nach mehrtägigem Stehen, zweckmässig in Eiswasser, wird der Aether durch Wasserzusatz gefällt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die so dargestellten Aether, Methyl-, Aethyl-, Normalpropyl-, Isobutyl- und Gährungsamyläther[1]), bilden sämmtlich farblose oder schwach gelbgrün gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und unlöslich darin; Methyl- und Aethyläther lassen sich bei gewöhnlichem, die höheren nur unter vermindertem Drucke ohne Zersetzung destilliren.

Der Methyläther, $C_6H_5.CO.COO.CH_3$, siedet bei 246—248.

Der Aethyläther, $C_6H_5.CO.COO.C_2H_5$, (spec. Gewicht 1.1210 bei 17.5°) bei 256—257°.

Der Normalpropyläther, $C_6H_5.CO.COO.C_3H_7$, unter einem Drucke von 60mm bei 174°.

Der Isobutyläther, $C_6H_5.CO.COO.C_4H_9$, unter einem solchen von 38mm bei 170—174°.

[1]) Die drei letztgenannten wurden von C. M. Thompson im hiesigen Institut dargestellt und analysirt.

Der Amyläther, $C_6H_5 . CO . COO . C_5H_{11}$, unter 40 mm Druck bei 179—182°.

Alle diese Aether vereinigen sich mit Natriumbisulfit zu festen, wohlcharakterisirten Doppelverbindungen. Methyl-, Aethyl- und Isobutyläther erstarren, wenn man sie unter mehrfachem Umschütteln mit der concentr. Lösung des sauren, schwefligsauren Salzes in Berührung lässt, nach kurzer Zeit zu einer weissen, krystallinischen Masse; die beiden übrigen lösen sich unter Erwärmung in der concentrirten Salzlösung auf und scheiden erst nach längerem Stehen die Doppelverbindung in schönen Krystallen ab. In kaltem Wasser lösen sich diese Verbindungen zu schwach getrübten Flüssigkeiten auf; beim Kochen findet theilweise Zersetzung unter Abscheidung des betreffenden Aethers statt. Dieses Verhalten lässt sich namentlich beim Methyl- und Aethyläther zur Reindarstellung derselben verwerthen; Waschen der ausgeschiedenen Doppelverbindung mit etwas Wasser und Alkohol und Zersetzung der abgepressten und getrockneten Krystallmasse mit mässig concentrirter Salzsäure liefert selbst bei Anwendung unreinen Materials sogleich ein völlig reines, in seiner ganzen Menge constant siedendes Produkt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylglyoxylsäureäthyläther.

Bekanntlich lässt sich Brenztraubensäure bei successiver Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Alkohol, theilweise wenigstens, in α-Dichlorpropionsäureäther verwandeln [1]). Ganz analog, nur weitaus glatter, ist die Umsetzung zwischen Phenylglyoxylsäureäther und Phosphorpentachlorid, welche gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . COO . C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5 . CCl_2 . COO . C_2H_5 + POCl_3$$

zu dem Aethyläther der Phenyldichloressigsäure führt.

Erwärmt man ein Gemisch des Aethyläthers mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen, so findet bald eine lebafte, von Siedeerscheinung begleitete Reaction statt, bei welcher aller Chlorphosphor in Lösung geht. Destillation des Reactionsproduktes liefert zunächst Phosphoroxychlorid in der obiger Gleichung nahezu entsprechenden Menge; dann steigt das Thermometer rasch bis etwa 258°, von wo ab der ganze Kolbeninhalt bis gegen 266° abdestillirt. Durch mehrmaliges Rectificiren dieser Hauptfraction erhält man den Phenyldichloressigäther als constant bei 263—266° übergehende, angenehm riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit von schwach gelbgrüner Farbe.

---

[1]) Klimenko, diese Berichte III, 465; Otto und Beckurts, ebendaselbst XI, 386.

Durch Zufügen der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis verseift sich der in Alkohol gelöste Aether unter gelinder Erwärmung fast momentan; die Flüssigkeit reagirt sogleich neutral, bleibt aber, bei der grossen Löslichkeit des Kalisalzes in Alkohol, vollkommen klar. Der verdunstende Alkohol hinterlässt das Kalisalz in prismatischen, oft büschelförmig vereinigten Krystallen, welche in Alkohol so löslich sind, dass selbst durch Zusatz von Aether nur ein Theil des Salzes in Gestalt öliger Tropfen ausgefällt wird; vollständiger wird das Salz durch Petroläther, theils krystallinisch, theils als langsam erstarrendes Oel abgeschieden.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Salz in wässeriger Lösung mit Salzsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren hinterblieb jene in Form eines dicken, farblosen Oels, welches nach langem Stehen im Exsiccator zu kleinen, tafelförmigen Krystallen erstarrte. Die Analyse der Säure ergab folgende, mit der Formel $C_8H_6Cl_2O_2$ übereinstimmende Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	46.83	46.89
H_6	6	2.93	3.24
Cl_2	71	34.63	34.15
O_2	32	15.61	—
	205	100.00.	

Die Phenyldichloressigsäure, $C_6H_5 . CCl_2 . COOH$, bildet eine aus kleinen Täfelchen und Würfeln bestehende, in Wasser, Aether und Alkohol ausserordentlich lösliche, krystallinische Masse; an der Luft zeigt sie grosse Neigung zum Zerfliessen, so dass ein correcter Schmelzpunkt kaum zu erzielen ist; beim Erwärmen im Capillarrohr beginnt sie bei etwa 50° zu erweichen und ist bei 55° völlig geschmolzen [1]).

Bezüglich des Verhaltens der Phenylglyoxylsäure beschränke ich mich auf nachfolgende, kurze Bemerkungen. In wässeriger Lösung erleidet sie selbst bei stundenlang fortgesetztem Kochen keine merkliche Veränderung. Concentrirte Schwefelsäure spaltet sie bei gelindem Erwärmen glatt in Benzoësäure und Kohlenoxyd, dem nur Spuren von Kohlensäure beigemengt sind; dieselbe Zersetzung, nur weniger vollständig, erleidet sie beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150°. Oxydirenden Agentien gegenüber erweist sie sich relativ be-

[1]) Eine Phenyldichloressigsäure mit wesentlich gleichen Eigenschaften ist bereits von Radziszewski (Diese Ber. II, 207) durch Chloriren der Phenylmonochloressigsäure (aus Mandelsäure) dargestellt worden; einen geringen Unterschied im Schmelzpunkte — Radziszewski fand denselben zu 68° — glaube ich vernachlässigen zu können, da die Eigenschaften der Säure, wie bemerkt, überhaupt keine genaue Schmelzpunktbestimmung gestatten.

ständig; verdünnte, siedende Salpetersäure führt sie allmälig in Benzoësäure über; eine Lösung ihres Kaliumsalzes, mit Kaliumpermanganat versetzt, entfärbt sich nur langsam bei fortgesetztem Kochen oder längerem Stehen unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat.

Bromdämpfe wirken schon in der Kälte lebhaft auf das trockene Silbersalz der Säure unter Bildung von Bromsilber ein; durch Extrahiren mit wässerigem Aether erhält man Benzoësäure, welche vielleicht folgenden Reactionen ihre Entstehung verdankt:

$$C_6H_5 . CO . COOAg + Br_2 = AgBr + CO_2 + C_6H_5 . CO . Br;$$
$$C_6H_5 . CO . Br + H_2O = C_6H_5 . COOH + HBr.$$

Trockene Destillation des Silbersalzes liefert, wie auch schon Zincke[1]) beobachtet hat, ein krystallinisch erstarrendes Destillat, in welchem genannter Forscher Benzil vermuthet. Beim Digeriren mit Natriumcarbonat in der Kälte löst sich dasselbe grösstentheils auf unter Hinterlassung eines dicken Oeles; Salzsäure fällt aus dieser alkalischen Lösung eine Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt (120°) und ihr charakteristisches Sublimat als Benzoësäure erweist. Das in Natriumcarbonat unlösliche Oel, dessen Auftreten jedenfalls mit der sonst kaum zu erklärenden Bildung der Benzoësäure[2]) in Zusammenhang steht, zeigt mit alkoholischem Kali keine Benzilreaction; zu einer eingehenderen Untersuchung reicht die aus etwa 20 g Silbersalz erhaltene, geringe Quantität nicht aus.

---

169. L. Claisen: Ueber die Amide der Phenylglyoxylsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. April.)

Als Amide der Phenylglyoxylsäure wurden in einer früheren Mittheilung[3]) drei aus Benzoylcyanid entstehende, als α-, β- und γ-Verbindung unterschiedene und damals für isomer erklärte Körper beschrieben, deren ersterer durch Auflösen des Cyanids in kalter concentrirter Salzsäure und nachherigem Zusatz von Wasser, letztere durch Ausfällen der alkalischen Lösung des α-Amids mit Kohlensäure resp. überschüssiger Salzsäure leicht und in beliebiger Menge gewonnen werden konnten. In nachfolgendem theile ich mit, was sich bei fortgesetzter und nunmehr abgeschlossener Untersuchung theils

---

[1]) Diese Berichte X, 1489.

[2]) Die Benzoësäure bildet sich nicht etwa erst bei der Behandlung des Destillats mit Natriumcarbonat, sondern ist, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, schon als solche in dem Destillate enthalten. Zu den erwähnten Versuchen diente ein vollkommen reines, sorgfältig getrocknetes und zuvor analysirtes Silbersalz, dessen Silbergehalt zu 41.97 statt 42.02 pCt. gefunden wurde.

[3]) Diese Berichte X, 1663.

als Ergänzung, theils als Modification früherer Angaben bezüglich dieser Amide ergeben hat.

Auf das α-Amid zurückgreifend, bemerke ich, dass die Auflösung des Benzoylcyanids in der Salzsäure um so rascher von Statten geht, je concentrirter letztere genommen wird, bei Anwendung stark rauchender, bei 0° gesättigter Säure lösen sich 10 g des Cyanids schon in 2—3 Stunden zu einer klaren Flüssigkeit auf. Zur Reinigung des durch Wasserzusatz gefällten Amids genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser; die erkaltende Lösung trübt sich zunächst milchig und scheidet dann das Amid in hübschen, der Benzoësäure ähnlichen Blättern und flachen Prismen aus. Die ganz reine, exsiccatortrockene Verbindung schmilzt, in Uebereinstimmung mit früheren Angaben, bei 90—91°; lufttrockene Substanz, namentlich die aus Wasser umkrystallisirte, zeigt ein vorheriges Zusammensinken und etwas niedrigeren Schmelzpunkt. Bei raschem Erhitzen in einer kleinen Retorte destillirt das Amid wesentlich unzersetzt über; das krystallinisch erstarrende, benzaldehyd- oder benzonitrilartig riechende Destillat liefert bei einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder reines α-Amid. Eine Reihe von Analysen bestätigte aufs Neue die früher gefundene Zusammensetzung $C_8H_7O_2N$ dieses Körpers, der jedenfalls als das normale Amid der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5 . CO . CO . NH_2$, zu betrachten ist.

Durch Auflösen in kaltem, stark verdünnten Alkali[1]) und Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung lässt sich das α-Amid leicht und glatt in die früher als β-Amid bezeichnete Verbindung umwandeln. Es fällt ein weisser, fein krystallinischer, in Aether und kaltem Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop als homogene Masse klarer, glänzender, quadratischer Prismen (mit rechtwinklig aufgesetzter Endfläche) erscheint. Der bei 64—65° liegende Schmelzpunkt der lufttrockenen Substanz erhöht sich nach einigem Stehen über Schwefelsäure auf 79—80°; den gleichen Schmelzpunkt zeigt die aus gelinde erwärmtem Wasser umkrystallisirte Substanz, welche sich aus dieser Lösung beim Erkalten in kleinen, glänzenden, klaren Prismen und Täfelchen abscheidet.

Auf Grund nachfolgender, mit der Formel $C_8H_7O_2N$ nahezu übereinstimmender Analysen glaubte ich damals den Körper als Isomeres des α-Amids betrachten zu dürfen:

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	64.43	64.23	64.17	64.23
H_7	7	4.70	5.20	5.02	4.66
N	14	9.39	8.95	8.92	9.00
O_2	32	21.48	—	—	—
	149	100.00.			

[1]) In der früheren Mittheilung S. 1665, Zeile 7 und 22 ist statt „alkoholische Lösung" zu lesen „alkalische Lösung".

Bei näherer Untersuchung der zu diesen Analysen verwandten, vorher längere Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz zeigte sich indessen bald, dass hier kein β-Amid mehr vorlag, sondern fast vollständige Umwandlung in α-Amid erfolgt war. Dieses und die unveränderte Beschaffenheit der in verschlossenen Gläsern aufbewahrten Präparate deutete darauf hin, dass die ursprüngliche Verbindung ein Hydrat des α-Amids, Rückumwandlung in jenes also durch Abgabe von Wasser bedingt sei. Eine Reihe von Analysen, ausgeführt mit lufttrockener Substanz, bestätigte diese Vermuthung in willkommener Weise:

	Berechnet		Gefunden		
C_8	96	57.48	57.20	57.48	57.49
H_9	7	3.39	5.50	5.50	5.26
N	14	8.39	8.45	—	—
O_3	48	28.74	—	—	—
	167	100.00.			

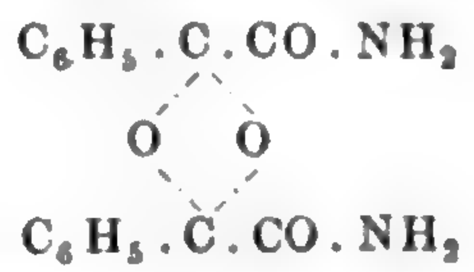
Sonach erscheint das β-Amid als ein Hydrat des α-Amids, $C_8H_5O_2 . NH_2 + H_2O$, mit sehr lose gebundenem Wasser, welches schon bei kurzem Erhitzen auf 50—60° leicht und vollständig abgegeben wird. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Körpers in wässeriger Lösung; aus mässig erwärmtem Wasser krystallisirt er, wie schon bemerkt, beim Erkalten unverändert wieder aus; lässt man die Lösung aber vorher einige Minuten lebhaft sieden, so besteht diese Krystallisation aus reinem α-Amid. Wasserentziehend wirkt auch schon kalter Alkohol, welcher das β-Amid in reichlicher Menge löst, beim Verdunsten aber fast ausschliesslich α-Amid in hübschen Krystallen abscheidet[1]).

Die als γ-Amid bezeichnete Verbindung kann, nach früheren Mittheilungen, leicht und in quantitativer Menge gewonnen werden, wenn man die alkoholische Lösung des α-Amids oder seines Hydrats in überschüssige, verdünnte Salzsäure eintropfen lässt. Dass nur durch den Ueberschuss der Salzsäure diese Umwandlung bewirkt wird, ergibt sich daraus, dass bei umgekehrtem Verfahren, bei vorsichtigem, allmäligem Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Amido-

[1]) Vielleicht dürfte die oben erwähnte Eigenthümlichkeit der Phenylglyoxylsäure sich aus ihren Salzen auf Zusatz einer Mineralsäure in Form eines schwerlöslichen Oeles abzuscheiden, gleichfalls auf Bildung eines solchen Hydrats zu setzen sein. Hierfür spricht auch das Verhalten der kürzlich von Schadwell dargestellten Orthonitrophenylglyoxylsäure, welche aus ihren Salzen als krystallinisches Hydrat ausgefällt wird. Aehnliche Verhältnisse finden sich bei zahlreichen anderen Ketonsäuren (vergl. Dibrom-, Tribrom- und Trichlorbrenztraubensäure, Mesoxalsäure etc.). Die Constitution obiger Verbindungen dürfte vielleicht durch die Formeln: $C_6H_5 . C(OH)_2 . CO . NH_2$ und $C_6H_5 . C(OH)_2 . COOH$ auszudrücken sein. Bemerken will ich noch, dass das α-Amid, selbst aus kalt verdunstenden, wässerigen Lösungen niemals sich als Hydrat abscheidet.

lösung bis zur neutralen Reaktion lediglich β-Amid (α-Amidhydrat) resultirt. Das γ-Amid bildet eine weisse, pulverige, in Aether und kaltem Wasser so gut wie unlösliche Masse, welche, völlig trocken, bei 134—135° schmilzt. Alkohol löst es in ziemlicher Menge und scheidet es beim Verdunsten unverändert in kleinen Prismen wieder ab. Aufbewahren über Schwefelsäure, sowie kurzes Erhitzen auf 100° bewirkt keine Veränderung. Die Analysen führten, gleich den früheren, zu der Formel $C_8H_7O_2N$, wonach das Amid als ein Isomeres der α-Verbindung erscheint.

Von Interesse sind namentlich die Rückumwandlungen des γ-Amid in die beiden anderen Verbindungen. Dass der Niederschlag, welchen Kohlensäure in seiner alkalischen Lösung bewirkt, identisch ist mit dem β-Amid (Hydrat des α-Amids), wurde schon früher erwähnt. Umwandlung in α-Amid erfolgt bei längerem Behandeln mit siedendem Wasser, welches den Körper allmälig vollständig löst, beim Erkalten aber ausschliesslich α-Amid in breiten Prismen und Blättern ausscheidet. Die nämliche Umwandlung erleidet der Körper bei kurzem Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt, und hierauf beruhen die eigenthümlichen Schmelzpunktverschiebungen, die man beobachtet, wenn man dieselbe Probe nach dem Erstarren zu einer zweiten Schmelzpunktbestimmung verwendet; der ursprünglich bei 134—135° schmelzende Körper verflüssigte sich nunmehr schon bei 80—90°. — Diese Beobachtungen zeigen, dass die Verbindung noch in naher Beziehung zu dem α-Amid steht und vielleicht ein Polymeres dieses letzteren darstellt, dessen Constitution in folgender Weise



zu deuten wäre.

Alle drei Amide liefern, wie schon früher erwähnt, dieselbe Phenylglyoxylsäure, identisch mit der aus Benzoylcyanid, aus Mandelsäure [1]) sowie aus Aethyloxalylchlorid und Phenylquecksilber [2]) dargestellten Säure. Niemals ist es mir gelungen, weder bei der Darstellung noch bei zahlreichen Umsetzungen meiner Säure das Auftreten einer isomeren, höher schmelzenden Verbindung von den Eigenschaften der Hübner-Buchka'schen Phenoxylsäure [3])

---

[1]) Hunaeus und Zincke; diese Berichte X, 1489.

[2]) Claisen und Morley; diese Berichte XI, 1596.

[3]) Diese Berichte X, 479.

zu bemerken; die darauf bezüglichen Angaben dürften also wohl auf irrthümliche Beobachtungen genannter Autoren zurückzuführen sein [1]).

170. Walther Hempel: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Während die Analyse aller derjenigen Gase, für welche geeignete Absorptionsmittel bekannt sind, mit Leichtigkeit in kürzester Zeit, mehr oder weniger genau in den mannigfachen, dafür vorgeschlagenen Apparaten ausgeführt werden kann, bietet die Bestimmung des Wasserstoffes neben Sumpfgas und Stickstoff in der nach dem Vorgange von Bunsen allgemein gebräuchlichen Weise durch Verbrennung grössere Schwierigkeiten.

Es ist mir gelungen, die bekannte, als Occlusion bezeichnete Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff bei 100° in grosser Menge zu verdichten, in einfacher, technisch leicht ausführbarer Weise zur quantitativen Trennung desselben von Sumpfgas und Stickstoff zu benutzen.

Eine grosse Anzahl von Versuchen haben mir gezeigt,

1) dass, wenn einerseits bekanntlich das Palladium die Eigenschaft hat, bei Gegenwart von Sauerstoff bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur unter Aenderung seiner metallisch silberweissen Farbe in eine schwarze, sich oberflächlich mit einer dünnen Oxydulhaut zu überziehen, andererseits das Palladiumoxydul bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff unter Freiwerden von Wärme zu verbrennen vermag, so dass das beigemengte oder reducirte metallische Palladium die Temperatur erhält, bei welcher es grosse Massen von Wasserstoff durch Occlusion absorbiren kann;

2) dass der durch Occlusion aufgenommene Wasserstoff einerseits bei einer Temperatur von 100° im Vacuum, andererseits durch Ueberleiten von Luft bei gewöhnlicher Temperatur vollständig entfernt werden kann;

---

[1]) Durch Einwirkung kohlensaurer Alkalien auf Acetophenonbibromür hat Hunnius (diese Berichte X, 2011) eine aus Aether in schönen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, in welcher er Phenylglyoxylsäure vermuthet. Die abweichenden Eigenschaften — letztgenannte Säure scheidet sich aus allen Lösungsmitteln stets als Syrup ab — sowie die Beobachtungen Wallach's und Bischoff's bezüglich der Umsetzung zwischen Acetophenonbromür und Alkohol (diese Ber. XII, 60) machen es wahrscheinlich, dass Hunnius Mandelsäure unter Händen hatte; die Umwandlung primär entstehenden Aldehyds, $C_6H_5 . CO . CHO$, in mandelsaures Salz gemäss der Gleichung

$$C_6H_5 . CO . CHO + NaOH = C_6H_5 . CH(OH)COONa,$$

würde sich an eine Reihe schon bekannter analoger Fälle anschliessen. (Vergl. die Abhandlung von Wallach, diese Berichte X, 2120.)

3) dass sich bei diesem Ueberleiten von Luft über Palladium, welches grössere Mengen Wasserstoff occludirt hat, die Temperatur des Metalles so hoch steigert, dass wieder Palladiumoxydul entsteht.

Während daher ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff sich vollständig indifferent verhält gegen rein metallischen Palladiumschwamm, tritt beim Zusammenbringen von Palladiumschwarz oder Palladiumschwamm, welcher durch Erhitzen bis zum Glühen und darauf folgendes nicht zu schnelles Abkühlen mit einer äusserst dünnen Oxydulhaut überzogen ist, sofort eine sehr starke Einwirkung ein, das Palladium erhitzt sich, der Wasserstoff verschwindet vollständig, vorausgesetzt, dass das Gas in genügende Berührung mit dem Palladium gebracht wird. Leitet man dann, nachdem die Reaction vorüber ist, was man an der Abkühlung des Metalles leicht erkennen kann, Luft über das Palladium, so verbrennt der im Palladium befindliche Wasserstoff, es bildet sich wieder oberflächlich Palladiumoxydul, so dass das mit Luft regenerirte Palladium sofort zu einer folgenden Absorption verwendet werden kann, also ohne Anwendung irgend welcher äussern Wärmequelle mit einigen (2.5 g) Grammen in einem Glasrohr befindlichen Palladiumschwamm eine unbeschränkte Anzahl von Absorptionen gemacht werden kann. Der Vorgang bei dieser Reaction ist theils Verbrennung theils Occlusion.

Abgesehen davon, dass das eben Gesagte jedoch nur gilt, wenn sich die Gase in gewissen Verhältnissen gemischt befinden, da natürlich die Bedingungen für die Regeneration des Palladiums nur vorhanden sind, wenn grössere Mengen von Wasserstoff occludirt wurden, was durch Zusatz von Wasserstoff vermittelst geeigneter Apparate (ähnlich wie bei der Verbrennungsanalyse Knallgas zugesetzt wird) leicht herbeigeführt werden könnte, versagt die Reaction, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, wenn das zu untersuchende Gasgemisch noch gewisse andere Stoffe enthält, wie es bei den in der Praxis sich bietenden Analysen immer der Fall ist. Es handelt sich da um sehr complicirte Gasgemische, aus welchen man vorher mit den entsprechenden Absorptionsmitteln die andern Gase, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd u. s. w. entfernen muss.

Es ist nun sehr leicht und für die praktischen Bedürfnisse in mehr als ausreichender Weise genügend, in wenigen Minuten die oben angeführten Gase durch Absorption zu entfernen, so dass weniger als Zehntelprocente derselben in dem Gasrest noch enthalten sind, sehr schwer jedoch und unausführbar in kurzer Zeit, sind aber Spuren, weniger als Zehntel pro mille wegzuschaffen, da ja bekanntlich die Schnelligkeit der Absorption sich vermindert mit der Verdünnung des Gases. Da ferner die Absorptionsmittel zum Theil Gase abgeben, so die Lösungen des Kupferchlorürs, je nachdem dieselben sauer oder alkalisch sind, Salzsäure oder Ammoniak, so hat man es bei der

Analyse nach der Absorption der absorbirbaren Gase immer zu thun mit einem Rest, bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas und einer unbestimmbaren Menge von Kohlensäure, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff, Dämpfen von Salzsäure oder Ammoniak.

Dieser Gasrest verhält sich dann anders als das Gemisch der reinen Gase von Wasserstoff, Stickstoff und Sumpfgas; es tritt nämlich bei ganz wirksamem, mit einer minimalen Schicht Oxydul überzogenen Palladiumschwamm keine Erwärmung, keine Absorption ein.

Untersucht man das Verhalten der verschiedenen Gase neben Wasserstoff zum Palladiumoxydul enthaltenden Palladium, so findet man, dass sich Wasserstoff durch die beschriebene Reaction ganz scharf trennen lässt

1) von Sumpfgas und Stickstoff,
2) - Aethylen und Stickstoff,
3) - Kohlensäure und Stickstoff,
4) - Wasserdampf,
5) - Spuren von Ammoniak,

nicht aber von Kohlenoxyd, grossen Quantitäten von Benzoldämpfen, Alkoholdämpfen, Spuren von Salzsäure.

Der Grund dieses Verhaltens liegt einfach darin, dass die Affinität dieser Gase zum Sauerstoff des Palladiumoxyduls zum Theil grösser ist, als die des Wasserstoffs, so dass dieselben zuerst auf Kosten des Palladiumoxyduls verbrennen und dann nicht genug Wärme entwickelt werden kann, um die Occlusion des Wasserstoffes zu ermöglichen.

Da es sich bei dieser Reaction um eine Verbrennung handelt, die zufälliger Weise bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so glaube ich, dass man daraus schliessen kann, dass es möglich sein muss, auch unter zu Hülfenahme anderer Metalloxyde bei anderen Temperaturen die genannten Gase zu trennen, wenn es nur gelingt, mittelst geeigneter Thermostaten die Temperatur langsam und sicher zu steigern und durch Verdünnung der Metalloxyde mit Metallen im Innern auf der äussern Temperatur zu erhalten. Es würde sich möglicher Weise dann die gesammte Gasanalyse mit einfachen Apparaten vollständig durch fractionirte Verbrennung ausführen lassen. Man erinnere sich hierbei an die bekannte Erscheinung bei schlecht geleiteten Elementaranalysen, dass theerige Produkte über schwach glühendes Kupferoxyd destilliren. Ist bei der Palladiumreaction neben Wasserstoff Sauerstoff vorhanden, so verbrennt dieser vollständig zu Wasser, es erstreckt sich aber auch die Verbrennung auf das Sumpfgas bei zu starker Erhitzung, bei Temperaturen, die nahe der Glühhitze liegen, die durch fehlerhafte Anordnung des Palladiums zu einer kugelförmigen Masse erreicht werden können, da dann die bei der Reaction frei werdende Wärme nur ungenügend durch Strahlung entfernt wird.

Die Schwierigkeiten, welche durch die eben geschilderten Umstände für die Anwendung des Palladiums entstehen, werden mit Sicherheit vermieden, wenn man die absorbirbaren Gase möglichst entfernt, sich nur der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung bedient und zur Verbrennung der letzten Spuren von Kohlenoxyd, Ammoniak u. s. w. etwas mehr Palladium, 4—5 g, zur Anwendung bringt, welches man vorher auf dem Deckel eines Platintiegels in Portionen von etwa 1 g bis nahe zum Glühen erhitzt hat, so dass es mit einer grösseren Quantität Palladiumoxydul überzogen ist, als sich beim blossen Ueberleiten von Luft bilden würde; bei der Reaction selbst aber das Rohr mit dem Palladium in warmes Wasser von 90—100° eintaucht. Das warme Wasser dient dann im Anfang dazu, um die zur Einleitung der Verbrennung der Gasreste nöthige Temperatur zu geben und später, um zu verhindern, dass die Temperatur im Innern der Palladiumröhre durch die Reaction zu hoch steigt.

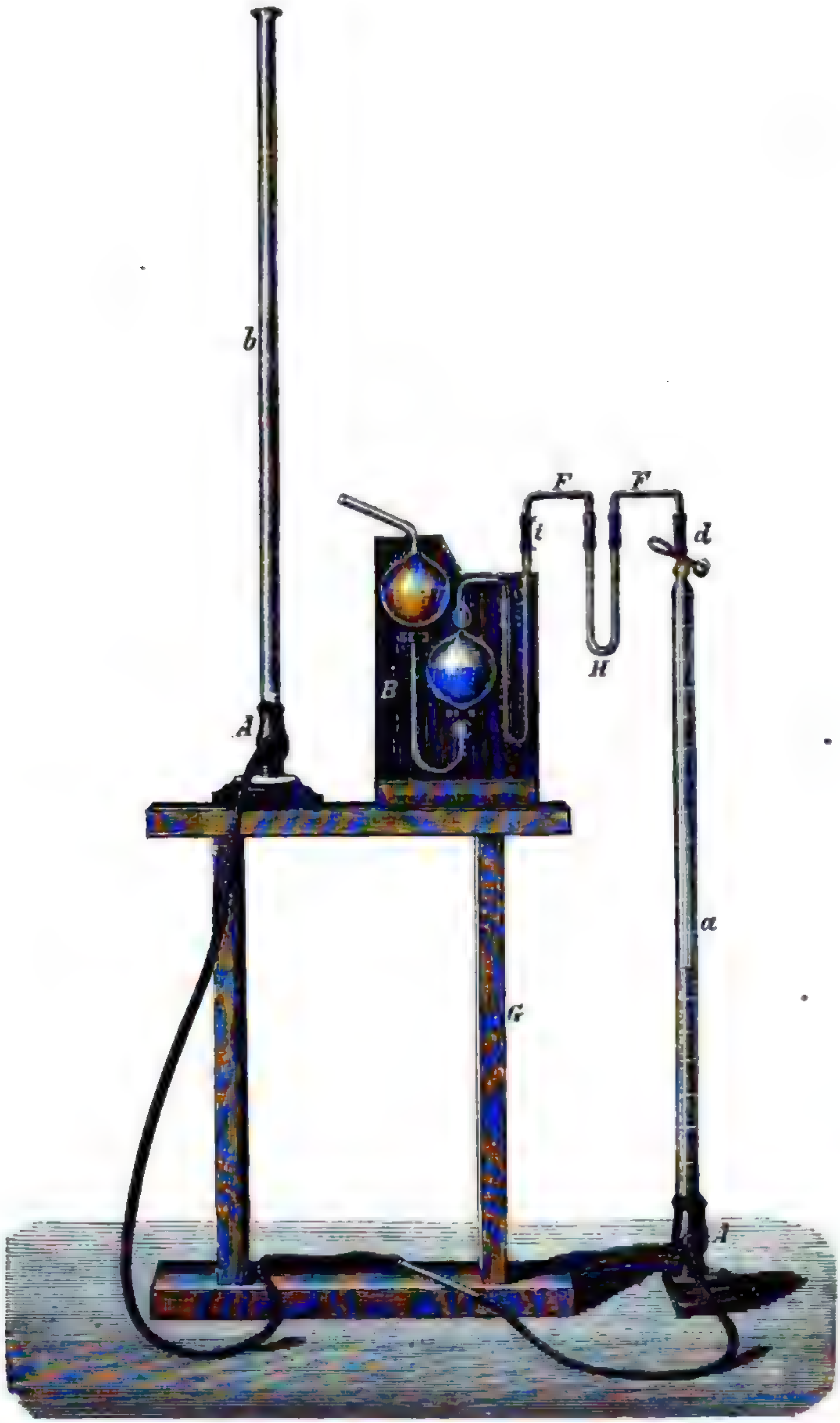
Ausführung. Unter Anwendung der von mir vor einiger Zeit beschriebenen Gasbürette und Pipette [1]) ist die Anordnung der Apparate für die Reaction, dann die aus nachstehender Skizze zu ersehende.

A ist die durch die capillaren Röhren *F* und das Uförmige, mit 4 g Palladiumschwamm gefüllte Rohr *H* (von 4 mm lichter Weite und 20 cm Gesammtlänge) mittelst kurzer Stücke Gummischlauch mit der Gaspipette *B* verbundene Gasbürette.

Die Gasbürette besteht aus dem in 100 ccm getheilten Messrohr *a* und dem damit mit einem langen, dünnen Gummischlauch verbundenen beweglichen Niveaurohr *b*.

Die auf dem Bänkchen *G* stehende Gaspipette ist mit Wasser gefüllt und dient lediglich dazu, ein wiederholtes Ueberführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Um nun den Wasserstoffgehalt eines Gasgemisches von Stickstoff, Wasserstoff und Sumpfgas zu bestimmen, aus welchem vorher alle andern absorbirbaren Bestandtheile möglichst entfernt sind; misst man dasselbe in der Bürette, verbindet dann dieselbe in der oben beschriebenen Weise mit der bis etwas unter *i* mit Wasser gefüllten Pipette, stellt das Rohr *H* in ein grosses Becherglas mit warmem Wasser von ungefähr 90—100° und treibt das Gas nach dem Oeffnen des Quetschhahnes *d* durch Heben und Senken des Rohres *b* drei Mal hin und her durch das Palladium, hierauf ersetzt man das heisse Wasser durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zwei Mal hin und her um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt so mit Sicherheit den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption

[1]) Sitzungsberichte der naturwissenschaftlichen Gesellschaft Isis zu Dresden, 12. April 1877, Dr. W. Hempel: Ueber technische Gasanalyse, Habilitationsschrift, Vieweg & Sohn, 1878.


b
F
F
i
d
B
H
A
a
G
A

zu bringen. Führt man dann das Gas soweit in das Messrohr, dass das Wasser in der Pipette wieder bei *i* steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welcher in dem *u*-förmigen Rohre in der eingeschlossenen Luft beim Zusammensetzen der Röhren vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt lässt sich aber mit hinreichender Schärfe ein für alle Male dadurch ermitteln, dass man das *u*-förmige, mit Palladium gefüllte Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschliesst und es durch Einstellen in Brunnenwasser auf circa 9° C. abkühlt, dann durch eine Capillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100° bringt, die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91°, also dem dritten Theil des eingeschlossenen Gasvolumens. Das Palladium wird nach der Reaction regenerirt, indem man zunächst durch Ueberleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so dass das Palladium sich dann als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten lässt und dann, wie eben angegeben, es durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydirt. —

Der nach der Absorption des Wasserstoffs verbleibende Gasrest bestehend aus Stickstoff und Sumpfgas wird zur vollständigen Analyse zur Verbrennung gebracht, wobei die Bestimmung des Sumpfgases eine sehr scharfe ist, da die Contraction nur von demselben herrührt und 3 Mal so gross als das Volum desselben ist. Selbstverständlich muss auch hierbei die im Palladiumrohr zugebrachte Menge Stickstoff mit in Rechnung gezogen werden.

Indem ich mir vorbehalte in allernächster Zeit in einer besonderen kleinen Schrift: „Ueber technische Gasanalyse" weitere Details über diese Sache und einschlagende Untersuchungen und Apparate zu veröffentlichen, gebe ich im Folgenden einige Belegzahlen.

27.2 ccm Sumpfgas + Stickstoff, gemengt mit 47.5 ccm Wasserstoff, gaben nach der Behandlung mit Palladium 27.2 ccm; 27 ccm Sumpfgas + Stickstoff, gemengt mit 54.6 ccm Wasserstoff, gaben nach der Behandlung mit Palladium 27 ccm; 13.3 ccm Sumpfgas + Stickstoff, gemengt mit 41.6 ccm Wasserstoff, gaben nach der Behandlung mit Palladium 13.3.

Ein Dresdener Leuchtgas ergab in 4 Analysen 50.7, 50.6, 50.6, 50.6 Wasserstoff. Durch Explosionsanalyse nach der früher von mir veröffentlichen Methode 50.5 im Mittel mehrerer Analysen, wobei ich hervorhebe, dass letztere Bestimmung wegen der Schwierigkeit der Sauerstoffbestimmung einen Fehler bis 2 pCt. einschliesst.

Schliesslich sei nicht unerwähnt, dass die Palladiumreaction ein Mittel bietet, um in bekannter Weise aus essigsaurem Natron hergestelltes Sumpfgas, sowie auch möglicher Weise anderer Gase, von ihrem Wasserstoffgehalt zu befreien und chemisch rein darzustellen.

---

171. Adolf Baeyer: Ueber das Diphenylphtalid (Phtalophenon) und das Phenolphtaleïn.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 9. April.)

Friedel und Crafts haben vor einem Jahre [1]) vermittelst ihrer in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelruthe erinnernden Chloraluminiummethode aus Phtalylchlorür und Benzol einen Körper dargestellt, dem sie die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}COC_6H_5\\COC_6H_5\end{cases}$$

und den Namen Phtalophenon gaben.

Da es wahrscheinlich erschien, dass das Studium dieser durch Bildung und Zusammensetzung den Phtaleïnen so nahe stehenden Substanz am besten geeignet sein würde, die durch Hrn. Hessert's [2]) Untersuchungen über den Phtalaldehyd hervorgerufene Unsicherheit in Bezug auf die Richtigkeit meiner früheren Phtaleïnformeln zu beseitigen, so wandte ich mich an die genannten Herren mit der Bitte, das Phtalophenon in den Kreis der Untersuchung ziehen zu dürfen. Mit der liebenswürdigsten Bereitwilligkeit wurde dieses gestattet, und mir dadurch die Möglichkeit gegeben, die Geschichte des Phenolphtaleïns zu einem definitiven Abschlusse zu bringen.

Das Resultat dieser Untersuchung ist in Kurzem folgendes.

1) Das Phenolphtaleïn ist ein Dioxysubstitutionsprodukt des sogenannten Phtalophenons.

2) Das sogenannte Phtalophenon ist kein Keton, sondern ein Diphenylphtalid.

Ueberführung des sogenannten Phtalophenons in Phenolphtaleïn.

Trägt man Phtalophenon bei gewöhnlicher Temperatur in rauchende Salpetersäure ein, so erhält man ein Gemenge isomerer Dinitrophtalophenone. Da die Trennung derselben nicht sofort gelang, wurde das aus Holzgeist umkrystallisirte Rohprodukt mit Zinn und Salzsäure reducirt, die gebildete Amidoverbindung nach Entfernung des Zinns mit Soda gefällt, und der Niederschlag in heissem Alkohol

---

1) Revue Scientifique, 2 mars 1878.

2) Diese Berichte X, 1445; XI, 237.

gelöst. Bei Erkalten scheiden sich diamantglänzende, dicke Tafeln aus, welche bei 179—180° schmelzen und die Zusammensetzung eines Diamidophtalophenons besitzen. Beim Eindampfen werden Krystallkrusten einer bei 205° schmelzenden, isomeren Diamidoverbindung in geringerer Menge erhalten.

Die bei 179—180° schmelzende Base löst sich in Salzsäure farblos, in Essigsäure dagegen mit rothvioletter Farbe. Mit Holzgeist und Salzsäure erhitzt, liefert sie eine grüne Substanz, welche möglicher Weise mit dem von O. Fischer [1]) aus Phtalylchlorür und Dimethylanilin dargestellten Farbstoff identisch ist.

Erwärmt man eine mit salpetrigsaurem Kali versetzte saure Lösung des Diamidophtalophenons, so bildet sich unter Gasentwickelung eine Substanz, welche sich in Alkalien mit violetter Farbe löst und alle Eigenschaften des Phenolphtaleïns, unter anderem die Bildung von Phtalidin und Phtalideïn zeigt. Das Phenolphtaleïn ist daher ein Dioxyphtalophenon:

$$\begin{array}{ll} C_{20}H_{14}O_2 & \text{Phtalophenon,} \\ C_{20}H_{12}(NH_2)O_2 & \text{Diamidophtalophenon,} \\ C_{20}H_{12}(OH)_2O_2 & \text{Phenolphtaleïn.} \end{array}$$

Constitution des sogenannten Phtalophenons.

Betrachtet man die Gleichung, welche Friedel und Crafts für die Bildung des Phtalophenons aufgestellt haben,

$$C_6H_4(COCl)_2 + 2C_6H_6 = C_6H_4(COC_6H_5)_2 + 2HCl,$$

und die vollständig der Bildung des Benzophenons aus Benzoylchlorür und Benzol entspricht, so muss es im ersten Augenblick sehr unwahrscheinlich erscheinen, dass die Reaction einen anderen Weg nehmen könnte. Und doch ist dies der Fall, es wirkt nämlich das Aluminiumchlorid nicht auf das Chlor, sondern auf ein Sauerstoffatom der einen COCl-Gruppe ein und veranlasst die Ersetzung desselben durch $2(C_6H_5)$, so dass man den Vorgang in zwei auf einander folgende Prozesse zerlegen kann:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 2C_6H_6 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2Cl\\COCl\end{matrix}\right. + H_2O$$

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2Cl\\COCl\end{matrix}\right. + H_2O = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}\right>O + 2HCl,$$

genau entsprechend der Bildung des Phtalids:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + 4H = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>O + 2HCl.$$

Die nahe Verwandtschaft des Phtalophenons mit dem Phtalid tritt zwar in dem Verhalten dieser Körper nicht sofort zu Tage. Denn

[1]) Diese Berichte X, 952.

während das Phtalid schon in der Kälte von Alkalien in die zugehörige Alkoholsäure verwandelt wird, kann man das Phtalophenon mit Kalilauge kochen, ohne dass es sich verändert. Löst man es aber in kochender alkoholischer Kalilauge, setzt Wasser hinzu und kocht den Alkohol weg, so bleibt es in der alkalischen Flüssigkeit gelöst und zwar in Form der Alkoholsäure

$$C_6H_4\begin{cases} C(C_6H_5)_2OH \\ CO_2H \end{cases}.$$

Der Beweis hierfür ist leicht beizubringen, obgleich bei der Abscheidung dieser Substanz durch Säuren Rückbildung von Phtalophenon unter Wasseraustritt stattfindet. Man braucht die Säure nämlich nur zu reduciren, um nach Entfernung des alkoholischen Hydroxyls eine sehr beständige Säure zu erhalten, die nichts anderes als Triphenylmethancarbonsäure ist:

$$C_6H_4\begin{cases} C(C_6H_5)_2H \\ CO_2H \end{cases} \quad \text{oder} \quad C\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4CO_2H \\ H \end{cases}.$$

Zur Darstellung derselben kocht man das Phtalophenon mit concentrirter, alkoholischer Natronlösung, bis nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols die Flüssigkeit klar bleibt, und erhitzt dann die Flüssigkeit noch einige Zeit mit Zinkstaub zum Sieden. Aus der verdünnten und abfiltrirten Flüssigkeit scheiden Säuren farblose, zu Flocken vereinigte Nädelchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in grossen, bei 155—157° schmelzenden Nadeln erhalten werden. Wie das Diphenylphtalid dem Phenolphtaleïn, so entspricht die Triphenylmethancarbonsäure dem Phtalin. Beide Substanzen sind ausgesprochene Säuren, welche kohlensauren Kalk unter Aufbrausen lösen, beide gehen mit concentrirter Schwefelsäure in ein Phtalidin und durch darauf folgende Oxydation in ein Phtalideïn über. Beim Erhitzen der Triphenylmethancarbonsäure entsteht eine noch nicht näher untersuchte Substanz, schmilzt man die Säure aber mit überschüssigem Barythydrat, so bildet sich unter Kohlensäureabspaltung eine sehr reichliche Quantität von Triphenylmethan. Das Destillat liefert, in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 92.5°, welche durch Oxydation in einem bei 159° schmelzenden Körper verwandelt werden, der offenbar mit dem bei 157° schmelzenden Triphenylcarbinol identisch ist. Am entscheidensten für die Erkennung des Triphenylmethans ist die Fischer'sche Rosanilinprobe durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen des salzsauren Salzes. Nach diesem Verfahren wurde in der That auch Rosanilin erhalten, dessen Spectrum die bekannten Erscheinungen des Fuchsinspectrums zeigten. Die Analyse ergab endlich Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Triphenylmethans übereinstimmen.

Constitution des Phenolphtaleïns und seiner Abkömmlinge.

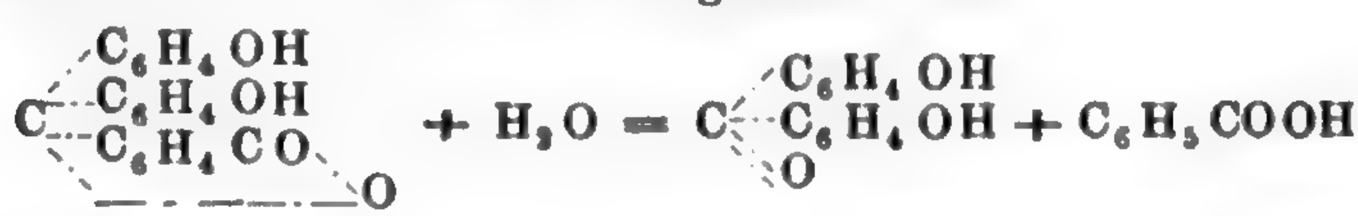
Aus den eben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass das Phenolphtaleïn ein Dioxydiphenylphtalid ist, und es bleibt nur noch übrig zu zeigen, dass das Verhalten dieses Körpers und seiner Derivate mit der angenommenen Formel übereinstimmt. Was die Bildung des Phtaleins zunächst betrifft, so findet dieselbe nach folgender Gleichung statt:



und entspricht vollständig der Einwirkung der Aldehyde auf Phenole bei Gegenwart wasserentziehender Mittel:

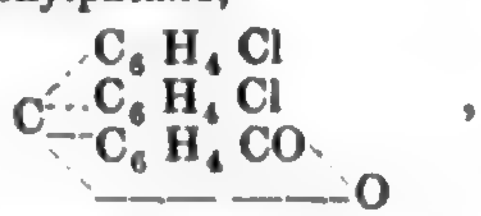
$$CH_3 . COH + 2 C_6 H_5 OH = CH_3 . C(C_6 H_4 OH)_2 H + H_2O.$$

Die Bildung von Dioxybenzophenon neben Benzoësäure beim Schmelzen mit Kali erklärt sich folgendermassen:



Phenolphtaleïn Dioxybenzophenon.

Das bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor entstehende Chlorid ist ein Dichlordiphenylphtalid,

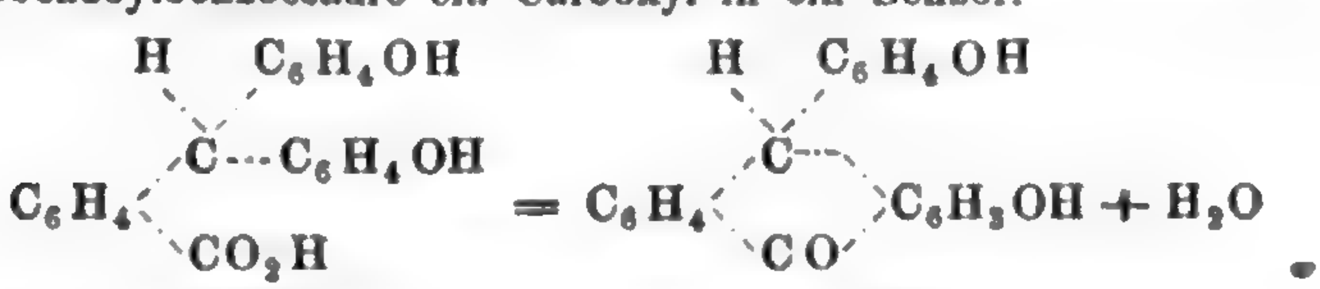


welches sich vollständig wie das Diphenylphtalid verhält. Das Phtalin ist die Dioxytriphenylmethancarbonsäure, und das Phtalol der dazugehörige Alkohol:

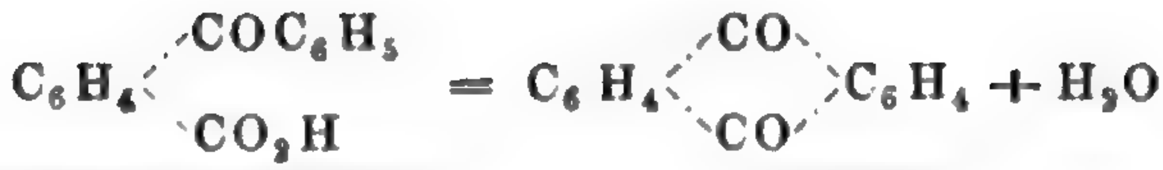


Phtalin Phtalol.

Das Phtalin giebt mit Essigsäureanhydrid eine Di-, das Phtalol eine Triacetylverbindung. Auch die Bildung der Phtalidingruppe erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Phtalin die Carboxylgruppe ebenso in ein Phenol eingreift, wie bei der Bildung des Anthrachinons aus Orthobenzoylbenzoësäure ein Carboxyl in ein Benzol:

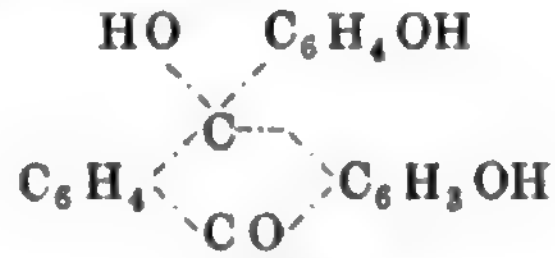


Phtalin Phtalidin,



Orthobenzoylbenzoësäure — Anthrachinon.

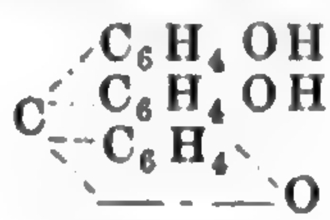
Das Phtalideïn, welches durch Oxydation des Phtalidins entsteht, verhält sich zu diesem wie das Triphenylcarbinol zum Triphenylmethan:



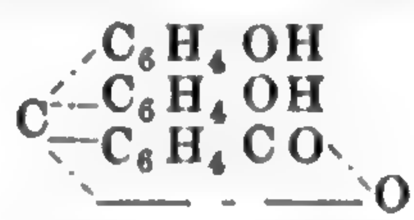
Phtalideïn.

Da die Triphenylmethancarbonsäure mit der grössten Leichtigkeit durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure die Phtalidincondensation erleidet, so wird es wahrscheinlich auch gelingen den dem Phtalidin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen, welcher, wenn die eben ausgesprochene Ansicht richtig ist, ein Phenylanthracen sein müsste. Herr Schillinger ist mit diesen Versuchen beschäftigt.

Zum Schlusse möchte ich noch auf die nahen Beziehungen hinweisen, welche zwischen dem Phtaleïn und der Rosolsäure stattfinden, und welche gerade deshalb besonderes Interesse beanspruchen, weil die Constitution beider Verbindungen nur in dem Punkte verschieden ist, der als der Grund der Färbung angesehen werden muss:



Rosolsäure



Phtaleïn des Phenols.

Eine ausführliche Abhandlung über das Phenolphtaleïn erscheint demnächst in den Annalen, die Formeln der andern Phtaleïne werde ich in einem der nächsten Hefte dieser Berichte besprechen.

---

172. Julius Hessert: Ueber den Phtalalkohol [1]).

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 9. April.)

20 g Phtalylchlorid werden in etwa 100 g Eisessig gelöst und hierauf unter fortwährendem Kochen der Flüssigkeit ein Ueberschuss von Natriumamalgam eingetragen. Alsdann wird mit Wasser verdünnt, sich ausscheidende, harzige Materien entfernt und mit Aether extrahirt. Von dem nach Abdestilliren des Aethers bleibenden Rück-

[1]) Fortsetzung der Untersuchung über das Phtalid, diese Berichte XI, 237.

stand wird die Essigsäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt. Zur weiteren Reinigung kocht man die zurückbleibende zähflüssige Masse mit Wasser aus, wobei abermals harzige Körper ungelöst bleiben. Aus der wässerigen Lösung aber wird das Reductionsprodukt wieder mittelst Aether extrahirt, welches nach Verdunsten des letzteren eine noch schwach gelbgefärbte, syrupdicke Flüssigkeit bildet. Bei anhaltender Winterkälte erstarrt diese zu einer körnigen Krystallmasse, die, durch starkes Pressen von anhaftendem Oel befreit, farblos wird und sich nach Eigenschaften und Zusammensetzung als der der Phtalsäure entsprechende Alkohol erweist.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4<{CH_2OH \atop CH_2OH}$
C	69.33	— pCt.	69.57 pCt.
H	6.92	7.29 -	7.25 - .

Durch übermangansaures Kali wird der Phtalalkohol in Phtalsäure übergeführt. (Salpetersäure liefert nur Phtalid, das von diesem Oxydationsmittel nicht weiter verändert wird.) Von conc. Schwefelsäure wird er unter vorübergehender Rothfärbung schon in der Kälte rasch verharzt. Durch dieses Verhalten lässt sich der Phtalalkohol schnell und sicher von dem ziemlich ähnlichen Phtalid unterscheiden, welches letztere sich in conc. Schwefelsäure ohne jede Farbenerscheinung und unverändert auflöst. In Alkohol und Aether ist er sehr leicht und auch in kaltem Wasser ziemlich reichlich löslich. Das zur Analyse verwendete Produkt zeigte keinen scharf begrenzten Schmelzpunkt, wahrscheinlich in Folge sehr geringer Verunreinigungen, da es nicht durch Umkrystallisiren gereinigt worden war; es schmolz allmälig zwischen 56 bis 62°.

Bei weiter gehender Reduction des Phtalalkohols musste Orthoxylol entstehen. In der That wurde nach vierstündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedep. und rothem Phosphor auf 180° ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten, der zwischen 136 bis 140° uncorr. überdestillirte. (Orthoxylol: Siedep. 140 — 141°, Fittig.) Die Analyse ergab

	Gefunden	Berechnet für Xylol
C	90.29	90.57
H	9.42	9.43.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid wirken unter Erwärmung und lebhafter Salzsäureentwicklung auf Phtalalkohol ein. Der Acetyläther,

$$C_6H_4<{CH_2O . C_2H_3O \atop CH_2O . C_2H_3O},$$

ist destillirbar und schmilzt bei 37° (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{CH_2O.C_2H_3O}_{CH_2O.C_2H_3O}$
C	64.60 pCt.	64.86 pCt.
H	6.26 -	6.30 - .

Ebenso leicht entsteht das Chlorid des Phtalalkohols. Trockenes Chlorwasserstoffgas wird von flüssigem Phtalalkohol lebhaft unter Erwärmung absorbirt. Dabei wird die Masse erst schön roth, zuletzt dunkelbraun. Das Produkt lässt sich nicht destilliren. Eine Chlorbestimmung in dem lediglich mit Wasser zur Entfernung überschüssiger Salzsäure gewaschenen Körper ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{CH_2Cl}_{C_2HCl}$
Cl	40.14 pCt.	40.57 pCt.

Ein weiteres Studium der Eigenschaften dieses Chlorids wurde vorläufig nicht vorgenommen. Das grössere Interesse beanspruchte vorerst die Frage, ob aus demselben — analog der von Grimaux und Lauth [1]) ausgeführten Umwandlung des Benzylchlorids in Benzaldehyd, oder der von Grimaux [2]) bewirkten Ueberführung des Paratolylenchlorids in den der Terephtalsäure entsprechenden Dialdehyd — durch Erhitzen mit Bleinitrat und Wasser der bis jetzt noch nicht bekannte Phtalaldehyd erhalten werden könne. Die hierüber angestellten Versuche hatten leider nicht den gehofften Erfolg. Beim Oeffnen des Rohrs trat zwar ein Geruch nach Bittermandelöl auf und es liess sich auch mittelst saurem, schwefligsauren Natron eine äusserst geringe Menge eines Körpers ausscheiden, der diesen Geruch zeigte. Die Oxydation war wieder in dem gleichen Sinne verlaufen, wie früher die Reduction des Phtalsäurechlorids, es wurde fast ausschliesslich Phtalid gebildet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

173. E. Salkowski und H. Salkowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Fäulnissprodukte des Eiweiss.

(Eingegangen am 11. April.)

Wir haben unsere Untersuchung über den obigen Gegenstand [3]) fortgesetzt und nach einigen Richtungen erweitert: einmal in Bezug auf das Material — es kamen Blutfibrin, Fleischfibrin, frisches Fleisch, Serumalbumin und Wolle in Anwendung — sodann in

[1]) Annal. d. Chemie 143.
[2]) Diese Berichte IX, Corresp. a. Paris.
[3]) Diese Berichte XII, 107.

Bezug auf die Zeitdauer der Fäulniss und den mehr oder weniger freien Zutritt des Luftsauerstoffs. Die Mehrzahl der Versuche ist ferner ohne Zuhilfenahme des Pankreas angestellt. Wir theilen im Folgenden die hauptsächlichsten Resultate mit und beschreiben zunächst das in der Regel angewendete Verfahren.

Die fein vertheilte Eiweissubstanz wurde mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron übergossen (durchschnittlich 1 l Wasser und 15 ccm gesättigte Sodalösung auf 50 g Trockensubstanz) und mit oder ohne Zusatz einiger Tropfen faulender Fleischflüssigkeit, die ganz vorwiegend *Bacillus subtilis* enthielt, bei 40° digerirt. Nach längerer oder kürzerer Zeit (2½ bis 60 Tage) wurde die Mischung bis auf etwa ⅙ ihres Volums direct abdestillirt und Rückstand und Destillat in der weiter unten angegebenen Weise verarbeitet.

I. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade weiter concentrirt, indem die Reaction der Masse durch Zusatz von kohlensaurem Natron beständig alkalisch erhalten wurde, und mit Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde verdunstet, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt Säuren der fetten und aromatischen Reihe, welche gewöhnlich folgendermaassen getrennt wurden. Das nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Oel wurde in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung zur Abscheidung der höheren Fettsäuren mit Chlorbarium gefällt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Aether behandelt. Das beim Verdunsten der so erhaltenen ätherischen Lösung verbleibende Gemenge von niederen Fettsäuren und aromatischen Säuren wurde alsdann in schon früher angegebener Weise durch fractionirte Destillation getrennt. Im Einzelnen ergab die Untersuchung:

1) Blutfibrin, Fleischfibrin und frisches Fleisch liefern bei der Fäulniss mit oder ohne Pankreas innerhalb der Grenzen der Versuchsdauer (2½ bis 13 Tage) constant Phenylpropionsäure. Die Menge derselben betrug im günstigsten Falle etwa 0.5 pCt. des trockenen Eiweiss. Wir theilen die Analyse der zuerst erhaltenen Säure nachträglich mit:

	Berechnet	Gefunden
C	72.00	71.71
H	6.67	6.81.

Nur in einem Versuche mit frischem Fleisch, der 14 Tage dauerte, wurde keine Phenylpropionsäure, sondern Phenylessigsäure in sehr geringer Menge erhalten (Schmelzpunkt der sublimirten Säure 75°).

Käufliches Serumalbumin (125 g) lieferte nach 37 Tage anhaltender Digestion Phenylessigsäure in beträchtlicher Menge. Der bei der fractionirten Destillation zwischen 250 und 280° aufgefangene Antheil, welcher beim Erkalten sofort erstarrte, betrug 3 g. Spuren der Säure waren schon nach 13 Tagen nachweisbar.

Aus der Wolle wurde nach 34 tägiger Digestion (der erste Versuch hatte 60 Tage gedauert) wie früher Phenylessigsäure und zwar etwa 0.6 pCt. des Materials an völlig reiner Säure erhalten. Die Analyse derselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.63
H	5.88	6.17.

Es könnte hiernach scheinen, als ob die Bildung der einen oder anderen aromatischen Säure vom Material abhängig sei. Spricht hiergegen jedoch schon der zuletzt erwähnte Versuch mit Fleisch, so ist noch zu erwägen, dass Serumalbumin und Hornsubstanz nur schwierig der Fäulniss unterliegen und die Versuche mit denselben demzufolge bedeutend länger fortgesetzt werden mussten.

Bei dem oben angeführten Versuch mit Wolle, dessen Produkt wir in etwas abweichender Weise verarbeiteten, wurde ausserdem noch eine andere aromatische Säure von der Zusammensetzung $C_8H_8O_3$ beobachtet. Dieselbe krystallisirt aus kaltem Wasser in farblosen, länglichen, sechsseitigen Tafeln oder in derben, glasglänzenden, prismatischen Krystallen. Sie ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heissem und wird leicht von Aether aufgenommen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine wenig intensive, schmutziggrüne Färbung. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	63.16	62.88
H	5.26	5.45.

Das Silbersalz krystallisirt aus viel kochendem Wasser in mikroskopischen Nadeln und entspricht der Formel $C_8H_7O_3Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.02	42.15.

Die Säure ist nach diesen Eigenschaften mit keiner der bekannten isomeren Säuren $C_8H_8O_3$ identisch und vielleicht eine der noch unbekannten Oxyphenylessigsäuren.

2) In den Fäulnissprodukten des Fleisches wurde, so oft darauf untersucht ist, in den ersten Tagen der Fäulniss Bernsteinsäure aufgefunden in verhältnissmässig nicht unbeträchtlicher Menge, im Maximum wohl 1 pCt. des trockenen Eiweiss. Die Bildung der Säure erfolgt sehr frühzeitig, sie ist schon nach 20 Stunden nachweisbar. Die Säure schmolz bei 183° und zeigte auch sonst alle Charaktere der Bernsteinsäure. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	40.68	40.42
H	5.08	5.08.

Die gleichzeitig angestellte Untersuchung von frischem Fleisch auf Bernsteinsäure ergab dagegen nur zweifelhafte Spuren.

Die Bernsteinsäure geht im vorliegenden Falle vielleicht secundär aus der Asparaginsäure hervor, welche bekanntlich ein regelmässiges Produkt der Eiweissspaltung und auch bei der Pankreasverdauung nachgewiesen ist [1]). Das Auftreten von Bernsteinsäure bei der Fäulniss ist von Interesse, wenn man sich an die Bildung derselben bei der Alkoholgährung sowie bei verschiedenen Gährungsprocessen nach Fitz [2]) erinnert.

3) Bei allen Versuchen mit Fleisch enthielten die Aetherauszüge grössere Mengen von höheren Fettsäuren, hauptsächlich Palmitinsäure und, falls die Fäulniss nicht zu lange gedauert hatte, Oelsäure. Obwohl die Frage der Bildung von Fetten resp. Fettsäuren aus Eiweiss zunächst ausserhalb unseres Gebietes liegt, so glaubten wir sie bei ihrer Wichtigkeit doch nicht ganz unberührt lassen zu dürfen. Zur Entscheidung derselben waren selbstverständlich die Versuche an frischem Fleisch nicht zu verwerthen, da dasselbe auch nach sorgfältiger Entfernung aller sichtbaren Fetttheilchen noch merkliche Mengen von Fett enthält. Wir haben deshalb Fleischpulver durch wiederholtes Auskochen mit Aether auf das Sorgfältigste von Fett befreit und dasselbe der Fäulniss unterworfen. Auch in diesem Falle wurden höhere fette Säuren erhalten und zwar etwa 3 pCt. der trockenen Eiweisssubstanz. Auch das Serumalbumin lieferte beträchtliche Mengen dieser Säuren. Wir beabsichtigen die vorliegende Frage unter Anwendung eines noch vorwurfsfreieren Materials — des Peptons — weiter zu verfolgen.

II. Das Destillat wurde hauptsächlich bei den in grösserem Massstabe ausgeführten Versuchen mit Fleisch genauer untersucht und zu diesem Zweck in verschiedenen Antheilen aufgefangen.

1) Die noch vor dem Kochen übergehenden Wasserdämpfe führten höchst geringe Mengen eines schwach gelblichen, in Wasser untersinkenden Oeles von entschieden merkaptanähnlichem Geruch mit sich. Durch die reichliche Bildung von Schwefelnatrium beim Erhitzen mit Natrium erwies sich dasselbe als stark schwefelhaltig. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Zur genaueren Untersuchung reichte seine Menge nicht hin. Es ist hiermit zum ersten Male eine organische Schwefelverbindung als Spaltungsprodukt des Eiweiss erhalten worden.

2) Die Hauptmenge des Destillates enthielt Indol, Skatol und Phenol. Während Indol und Phenol bekannte und wiederholt beobachtete Produkte der Fäulniss sind, ist jene interessante Substanz, welche Brieger [3]) zuerst in den menschlichen Fäces auffand und

---

[1]) E. Salkowski und Radziejewski, diese Berichte VII, 1050.
[2]) Diese Berichte X, 276; XI, 42.
[3]) Ebendaselbst X, 1027.

Skatol nannte, als Produkt der Fäulniss erst einmal von Nencki[1]) in erheblicherer Menge erhalten worden und zwar nach fünfmonatlicher Dauer derselben. Es verdient dem gegenüber wohl noch besondere Beachtung, dass wir Skatol schon nach 8—10tägiger Fäulniss und zwar in so grosser Menge erhalten haben, dass das erwähnte Destilllat beim Rectificiren mit Alkali (zur Entfernung des Phenols) direct bei 92—93° schmelzendes Skatol mit den ersten Wasserdämpfen übergehen liess.

In der Regel haben wir das Destillat mit Aether erschöpft, den Aetherrückstand mit verdünnter Natronlauge destillirt und das so erhaltene Gemisch von Indol und Skatol durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser getrennt, aus welchem sich das Skatol zuerst ausscheidet. Es ist für die Darstellung des Skatols vortheilhaft, nur die erste Hälfte des Destillates zu verarbeiten, in welcher das Skatol überwiegt, während die späteren Antheile vorwiegend Indol erhalten. Aus 2 kg frischem Fleisch erhielten wir ungefähr 0.9 g eines Gemisches, welches aus etwa gleichen Theilen Indol und Skatol bestand.

Allein das Auftreten des Skatols ist nicht constant. Während zwei Versuche mit je 2 kg Fleisch wie oben geschildert verliefen, gaben zwei weitere mit denselben Mengen angestellte ausschliesslich Indol und höchstens Spuren von Skatol. Die Anordnung der beiden ersten Versuche wich von der der letzteren nur darin ab, dass die betreffenden Mischungen durch einen Zufall während der ersten beiden Tage bei Zimmertemperatur stehen blieben. Wir haben noch nicht Gelegenheit gehabt, den etwaigen Einfluss dieses Umstandes durch weitere Versuche zu prüfen. Unsere Vermuthung geht dahin, dass die Unterschiede im Verlauf der Fäulniss von einer Verschiedenheit der zur Entwicklung gelangenden Pilzformen abhängen. Bemerkenswerth ist die grosse Quantität Indol, welche in einem Falle aus Blutfibrin erhalten wurde; ein etwa 100 g Trockensubstanz entsprechendes Quantum gab nicht weniger als 0.9 g reines Indol.

In Bezug auf das Verhältniss zwischen den bei der Eiweissfäulniss entstehenden aromatischen Säuren und flüchtigen Substanzen liegen noch zu wenig Thatsachen vor, welche uns zu einem allgemeinen Schluss berechtigen. Wir theilen hier nur noch einen, in seinem Resultate negativen Versuch mit, den wir zur Prüfung der von uns jüngst geäusserten Vermuthung über die Beziehung zwischen Phenylpropionsäure und Skatol angestellt haben. Bekanntlich hat Baeyer[2]) nachgewiesen, dass das Oxindol nichts anderes ist als das innere Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure. Das analoge Derivat der Phenylpropionsäure, welches von Glaser und Buchanan[3]) unter

[1]) Med. Centralblatt für 1878, No. 47.
[2]) Diese Berichte XI, 582.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1869, 198. Vgl. Baeyer, diese Berichte XII, 460.

dem Namen Hydrocarbostyril beschrieben ist, müsste nun — wie das Oxindol beim Destilliren über glühenden Zinkstaub Indol liefert — bei der gleichen Behandlung Skatol ergeben, falls dieses zur Phenylpropionsäure in der gedachten genetischen Beziehung steht. Wir haben jedoch beim Ueberleiten von Hydrocarbostyril über erhitzten Zinkstaub nicht Skatol, sondern ein aromatisch riechendes Oel erhalten, welches keine Reaction auf Skatol zeigte.

Der fragmentarische Charakter der vorstehenden Mittheilung dürfte seine Entschuldigung in dem grossen Umfange des Untersuchungsgebietes finden, welches zu einer einigermassen vollständigen Bearbeitung noch eine grosse Reihe weiterer Versuche erheischt.

---

174. E. Salkowski und H. Salkowski: Ueber das Verhalten der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure im Organismus.

(Eingegangen am 11. April.)

Die Hippursäure ist bekanntlich ein charakteristischer Bestandtheil des Harns der Pflanzenfresser, doch kommt sie, wenngleich in weit geringerer Menge, auch im Harn des Menschen und der Carnivoren vor und zwar auch bei vollständiger Ausschliessung pflanzlicher Nahrung. Man durfte wohl vermuthen, dass die bei reiner Fleischnahrung in Form von Hippursäure ausgeschiedene Benzoësäure sich aus dem Eiweiss der Nahrung bilde, doch fehlte bisher jede nähere Einsicht in diesen Vorgang.

Nachdem wir gefunden haben, dass die Albuminsubstanzen bei der Pankreasfäulniss constant aromatische Säuren liefern, und zwar Fleisch und Fibrin regelmässig Phenylpropionsäure, durfte man annehmen, dass diese Säuren, durch den Zerfall von Eiweiss im Körper entstanden, zu Benzoësäure oxydirt werden, die Hippursäure also auf diesem Umwege aus dem Eiweiss hervorgehen möchte. Eine Stütze für diese Annahme lag in der bereits von Erdmann und Marchand[1]) entdeckten Umwandlung von Zimmtsäure in Hippursäure innerhalb des Organismus, welche von Graebe und Schultzen[2]) bestätigt und auch für die Mandelsäure nachgewiesen wurde. In der That hat sich unsere Voraussetzung für die Phenylpropionsäure bestätigt. Diese geht im Organismus vollständig in Benzoësäure über und erscheint als Hippursäure im Harn, dagegen wird die Phenylessigsäure nicht oxydirt, sondern bildet eine entsprechende Hippursäure, die man wohl am richtigsten als Phenacetursäure bezeichnet.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. XXVI, 494 (1842).
[2]) Annal. Chem. Pharm. 142, 346.

Die Phenylpropionsäure wurde in Mengen um 1.5 bis 2 g täglich, zum grössten Theil an Natron gebunden, einem Hunde mit der Nahrung gegeben. Der Harn wurde eingedampft und entweder direct nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen oder vorher mit Alkohol aufgenommen. In den alkoholisch-ätherischen Auszug ging ausschliesslich Hippursäure über, es fand sich keine Spur einer homologen Säure. Die Hippursäure zeigte nach der Reinigung den Schmelzpunkt 186°, welcher der reinen Säure zukommt; die durch Kochen mit Salzsäure abgespaltene Benzoësäure schmolz bei 121°.

Hiermit ist für die so lange unaufgeklärte Hippursäureausscheidung bei Fleischnahrung eine befriedigende Erklärung gewonnen; denn, da sich die Phenylpropionsäure sehr frühzeitig unter den Produkten der pankreatischen Fäulniss findet, so liegt aller Grund zu der Annahme vor, dass sich auch während des Lebens im Darmkanal eine gewisse Menge dieser Säure bildet. Auch die Hippursäure des Pflanzenfresserharns geht ohne Zweifel zu einem Theil auf diesem Wege aus Eiweiss hervor. Die Thatsache, dass auch ein hungerndes Thier, welches von seiner Körpersubstanz lebt, Hippursäure ausscheidet, wie der Eine von uns für den Hund gezeigt hat[1]), spricht wiederum, ebenso wie die Indicanausscheidung beim Hungerzustand, dafür, dass auch in den Geweben und Organen fäulnissartige Processe verlaufen, welche zur Abspaltung aromatischer Substanzen aus dem Eiweiss führen.

Die Phenylessigsäure wurde in denselben Quantitäten an mehrere Hunde verfüttert. Die Verarbeitung des Harns war ganz dieselbe. Die Aetherrückstände wurden mit Kalkmilch und Wasser erwärmt, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Kohle behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Aus dem Kalksalz wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die Phenacetursäure, $C_{10}H_{11}NO_3$, gleicht in ihrem Habitus der Hippursäure; sie krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, dicht auf einander liegenden Blättern, bei langsamer Ausscheidung in derben, anscheinend rechtwinkligen Prismen mit 2flächiger Zuspitzung. Sie ist in Wasser schwerlöslich, jedoch leichter als die Hippursäure, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in reinem Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; das Kalksalz besitzt etwa dieselbe Löslichkeit, wie das der Hippursäure.

Das Kupfersalz, durch doppelte Umsetzung erhalten, bildet einen blauen, krystallinischen, ziemlich schwer löslichen Niederschlag,

[1]) Diese Berichte XI, 500.

das Silbersalz einen fast unlöslichen, amorphen, allmälig krystallinisch werdenden Niederschlag.

Die Analyse der Säure ergab

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	62.18	62.16
H	5.70	6.07
N	7.25	7.20.

Das Silbersalz gab

	Berechnet	Gefunden
Ag	36.00	35.92.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich die Säure leicht in Phenylessigsäure und Glycocoll. Ihre Formel ist demnach

$$C_6H_5 - CH_2 - CO$$
$$NH - CH_2 - COOH.$$

Die Phenacetursäure ist, wie man sieht, isomer mit der von Kraut erhaltenen Tolursäure. Hippursäure fand sich neben der Phenacetursäure in sehr geringer Menge, anscheinend nicht über die Norm vermehrt. Die Verschiedenheit in dem Verhalten der Phenylessigsäure und der Phenylpropionsäure im Organismus ist jedenfalls sehr bemerkenswerth; sie zeigt übrigens, dass der von Graebe und Schultzen auf Grund ihrer Untersuchungen gezogene Schluss, dass die carboxylhaltigen Seitenketten der einbasischen aromatischen Säuren im Organismus stets zur Carboxylgruppe oxydirt werden, in dieser Allgemeinheit nicht gültig ist.

Berlin, Chem. Laboratorium des pathologischen Institutes.
Münster i. W., Chem. Laboratorium der Akademie.

---

175. W. Z. Bennett und H. B. Hill: Ueber Dichloracrylsäure aus Mucochlorsäure.

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. R. Jackson die aus der Mucobromsäure durch die Einwirkung von Barythydrat entstehende Dibromacrylsäure beschrieben[1]). Es schien uns wünschenswerth, auch aus der Mucochlorsäure die entsprechende Dichloracrylsäure darzustellen, um sie mit der von Wallach entdeckten[2]), und von Wallach und Hunäus näher untersuchten[3]) Dichloracrylsäure vergleichen zu können.

Die Mucochlorsäure, von Schmelz und Beilstein entdeckt[4]), wurde von ihnen nicht weiter verfolgt, da sie ihre Darstellung „lästig

---

[1]) Diese Berichte XI, 1671.
[2]) Diese Berichte VIII, 1580.
[3]) Diese Berichte X, 567; Ann. Chem. und Pharm. CXCIII, 7.
[4]) Ann. Chem. und Pharm. III. Suppl., 280.

und sehr zeitraubend" fanden. — Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns gelungen, durch eine einfache Modification ihrer Darstellungsweise, welche nur darin besteht, dass man während des Einleitens des Chlors auf 0° abkühlt eine befriedigende Ausbeute zu erhalten. — Nach vollständigem Sättigen der Flüssigkeit mit Chlor erhitzt man zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet von neuem Chlor ein, und fährt so fort, bis eine reichliche Ausscheidung von Mucochlorsäure beim Abkühlen erfolgt. Uebrigens haben wir die Darstellung durch Zusatz von ein wenig Jod etwas erleichtert gefunden. Nach dieser Methode haben wir etwa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten können.

Die auf diese Weise erhaltene Mucochlorsäure krystallisirt in schönen, rhombischen Blättchen, deren Schmelzpunkt wir, übereinstimmend mit der Angabe von Schmelz und Beilstein, bei 125° liegend fanden. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Von heissem Benzol und Chloroform wird sie leicht aufgenommen, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie fast unlöslich. — Die Analyse der von uns benutzten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	28.40	28.06	28.13
H	1.18	1.25	1.25
Cl	42.01	42.16	42.10.

Durch die Einwirkung von wässerigen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sich die Mucochlorsäure glatt in Ameisensäure und Dichloracrylsäure, indem keine bedeutende Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfindet. Beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether erhält man leicht etwa 85—90 pCt. der berechneten Menge Dichloracrylsäure. Die aus Wasser umkrystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
C	25.54	25.28	25.25
H	1.42	1.52	1.45
Cl	50.36	50.62	50.10.

Diese Dichloracrylsäure krystallisirt in kleinen, rhombischen Prismen, die sich an der Luft rasch verflüchtigen. Sie schmilzt bei 85—86°, rasch zum Erstarren gebracht, schmilzt sie wieder bei derselben Temperatur. Die β-Dichloracrylsäure von Wallach schmilzt bei 76—77° und die geschmolzene, rasch zur Erstarrung gebrachte Substanz erniedrigt ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. In Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist diese Säure sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In Chloroform gelöst nimmt sie wenigstens unter 100° kein Brom auf; über ihr Verhalten gegen Brom bei höherer

Temperatur haben wir bis jetzt keine Versuche angestellt[1]). Gegen siedendes Barytwasser verhält sie sich genau wie die entsprechende Dibromacrylsäure.

Das Barytsalz krystallisirt in rhombischen Blättchen, die in etwa 16 Theile kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich sind, und bei 80° ein Molekül Wasser verlieren.

	Berechnet für $Ba(C_3HCl_2O_2)_2 + H_2O$	Gefunden		
Ba	31.49	31.53	31.59	31.34
H_2O	4.14	4.31	4.02	—.

Beim Zusatz von salpetersaurem Silber auch zu einer verdünnten Lösung der freien Säure fällt das Silbersalz in Gestalt feiner, verfilzter Nadeln nieder, die sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren lassen.

	Berechnet	Gefunden	
C	14.52	14.03	14.12
H	0.40	0.61	0.58
Cl	28.63	28.65	28.56
Ag	43.54	43.49	43.55.

Das Calciumsalz bildet concentrisch gruppirte, sehr leicht lösliche, luftbeständige Nadeln, die über Schwefelsäure langsam verwittern und bei 80° 3 Moleküle Wasser verlieren.

	Berechnet für $Ca(C_3HCl_2O_2)_2 + 3H_2O$	Gefunden		
Ca	10.69	10.73	10.54	10.58
H_2O	14.43	14.20	14.23	—.

Das Kalisalz krystallisirt in verfilzten, wasserfreien Nadeln.

	Berechnet	Gefunden	
K	21.84	22.03	22.06.

Den entsprechenden Baryt- und Kalisalzen der β-Dichloracrylsäure von Wallach kommen die Formeln $Ba(C_3HCl_2O_2)_2 + 5H_2O$ und $Ca(C_3HCl_2O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zu, und das Kalisalz stellt starke, lichtbrechende Tafeln dar.

In jeder Beziehung ist also diese aus Mucochlorsäure entstehende Dichloracrylsäure von der aus Chloralid dargestellten β-Dichloracrylsäure von Wallach verschieden. Sie kann also vorläufig als die α-Dichloracrylsäure bezeichnet werden.

Cambridge, Harward College, 24. März 1879.

---

[1]) Dieses mit den Beobachtungen von Wallach übereinstimmende Verhalten ist nur deshalb bemerkenswerth, weil die entsprechende Dibromacrylsäure 1 Molekül Brom mit Leichtigkeit aufnimmt. H.

176. H. B. Hill: Zur Geschichte der disubstituirten Acrylsäuren.

(Eingegangen am 12. April.)

In unserer ersten Mittheilung [1]) über die Mucobromsäure haben O. R. Jackson und ich die Bildung der Malonsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit überschüssigem Barytwasser beschrieben und zugleich erwähnt, dass wir eben beschäftigt waren, die Bildungsweise des von Schmelz und Beilstein beobachteten [2]) Bromacetylens genauer zu verfolgen. Dieses Studium hat uns auch bald gelehrt, dass unter dem Einfluss von Alkalien zunächst eine Dibromacrylsäure gebildet wurde, welche je nach den Bedingungen in Malonsäure, Brompropiolsäure oder Kohlensäure und Bromacetylen übergeführt werden könne. Während wir mit dieser Untersuchung noch beschäftigt waren, haben Wallach und Bischof [3]) die Spaltung der von Wallach vor längerer Zeit entdeckten [4]), von Wallach und Hunäus näher untersuchten [5]) Dichloracrylsäure beim Kochen ihres Barytsalzes mit einer wässerigen Lösung von Aetzbaryt in Chloracetylen, Chlorwasserstoff- und Kohlensäure beschrieben, ohne andere bei dieser Reaction sich bildende Körper zu erwähnen.

Am Schluss ihrer Mittheilung haben die Verfasser von der β-Dibromacrylsäure auf solche Weise gesprochen, dass wir kaum zweifeln konnten, dass sie diese Säure schon aus Bromalid dargestellt hätten, und dass wir eine nähere Beschreibung derselben in kurzer Zeit erwarten dürften. Da die leichte Bildung der Malonsäure aus unserer Säure sich am einfachsten durch die Formel $CBr_2 = CH - COOH$ erklären liess, haben wir bei der Beschreibung jener Säure in unserer zweiten Mittheilung [6]) diese Ansicht über ihre Constitution ausgesprochen und einstweilen auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Im ersten Hefte dieses Jahrgangs der Berichte, das, durch Zufall mehrere Wochen verspätet, mir erst vor einigen Tagen in die Hände kam, erscheint nun eine Mittheilung von Wallach und Bischof [7]), in welcher sie die Constitution unserer Säure für „ziemlich sicher gestellt“ betrachten, und deshalb hat es für sie an Interesse verloren, „die ziemlich mühsame Darstellung derselben aus Bromalid in den Vordergrund der Untersuchung zu stellen, zumal nunmehr die von dem Einen von uns vermuthete Beziehung jener Bibromacrylsäure zur Mucobromsäure erwiesen war“. Sie haben aber die Zersetzung

[1]) Diese Berichte XI, 289.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. III Suppl., 280.
[3]) Diese Berichte XI, 751.
[4]) Ebendaselbst VIII, 1580.
[5]) Ebend. X, 567; Ann. d. Chem. u. Pharm. CXCIII, 1.
[6]) Diese Berichte XI, 1671.
[7]) Diese Berichte XII, 57.

der β-Dichloracrylsäure in alkalischer Lösung weiter verfolgt und können die Angaben von Jackson und mir über die Brompropiolsäure durch ihre Versuche mit der entsprechenden Chlorverbindung bestätigen.

Eine genauere Betrachtung der Entstehungsweise der Malonsäure aus der Dibromacrylsäure hat mich später zu dem Schluss geführt, dass diese Reaction als keineswegs für ihre Constitution entscheidend zu betrachten sei; die leichte Bildung der Brompropiolsäure machte es sogar wahrscheinlicher, dass die Bromwasserstoffabspaltung der Bildung der Malonsäure vorangehe. In der That erhielt ich beim Kochen des brompropiolsauren Baryts mit Barytwasser neben Kohlensäure und Bromacetylen noch reichliche Mengen der charakteristischen, feinverfilzten Nadeln des malonsauren Baryts. Die Untersuchung der aus Monochlorsäure entstehende Dichloracrylsäure hat nun erwiesen, wie aus der vorgehenden Mittheilung ersichtlich ist, dass sie von der β-Dichloracrylsäure von Wallach durchaus verschieden ist, und folglich wird auch die früher ausgesprochene Vermuthung, dass die von Jackson und mir beschriebene Dibromacrylsäure sich mit der aus Bromalid zu erhaltenden Säure als identisch erweisen werde, jedenfalls unrichtig sein.

Etwa zu derselben Zeit, als Jackson und ich die Dibromacrylsäure aus Mucobromsäure erhielten, haben Fittig und Petri eine Dibromacrylsäure als Zersetzungsprodukt der Tribrombernsteinsäure aufgefunden [1]), die von der unserigen wesentlich verschieden ist, obwohl ihre Schmelzpunkte genau übereinstimmen [2]). Wenn man also die Ansicht hegt, dass nur zwei disubstituirte Acrylsäuren überhaupt denkbar seien, so darf man den aus Mucochlor- resp. Mucobromsäure stammenden Säuren die Constitution $CHX = CX - COOH$ beilegen, während den aus Chloralid und Tribrombernsteinsäure dargestellten die Formel $CX_2 = CH - COOH$ zukommt. Nach den schönen Untersuchungen von Fittig über die ungesättigten Säuren wird man jedoch eine von dieser Annahme abhängige Beweisführung schwerlich befriedigend finden. Ich werde also suchen, die Constitution jener beiden Säuren, mit denen die Structur der Mucochlor- resp. Mucobromsäure so eng verbunden ist, im Wege des Versuchs festzustellen.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXCV, 70.

[2]) Den Schmelzpunkt unserer aus reinem Barytsalz dargestellten Säure haben Jackson und ich früher zu 83—84° angegeben. Da unsere Analysen einen etwas zu hohen Bromgehalt zeigten, wir jedoch weder Schmelzpunkt noch Zusammensetzung durch Umkrystallisiren zu ändern vermochten, so war es uns einleuchtend, dass, um darüber ins Reine zu kommen, eine eingehendere Untersuchung der schon genügend charakterisirten Säure nöthig war, auf welche wir damals verzichten zu müssen glaubten. Der Schmelzpunkt der reinen Säure (Br gef. 69.65, ber. 69.57) liegt bei 85—86°.

Schliesslich sei es mir noch erlaubt einige Versuche zu erwähnen, die ich mit der Brompropiolsäure angestellt habe, um wieder zu Verbindungen der Acrylsäurereihe zu gelangen. Obschon es mir noch nicht gelungen ist, die Brompropiolsäure in vollkommen reinem Zustande darzustellen, indem die bis jetzt ausgeführten Analysen einen etwas zu hohen Bromgehalt zeigen, so bietet doch die Reindarstellung der substituirten Acrylsäuren aus derselben durch Anlagerung von Haloidsäuren keine Schwierigkeit. Wird die Brompropiolsäure mit Bromwasserstoffsäure übergossen, so löst sie sich leicht auf, und nach einiger Zeit scheidet sich eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende, bei 85—86° schmelzende Dibromacrylsäure in reichlicher Menge aus, (Br gef. 69.72, ber. 69.57) die in ihren Eigenschaften mit der von Fittig und Petri beschriebenen Säure übereinstimmt. Das Barytsalz krystallisirt in rechtwinkligen Blättchen, die, an der Luft getrocknet, 2 Mol. Wasser enthalten.

	Berechnet für $Ba(C_3HBr_2O_2)_2 + 2H_2O$	Gefunden	
H_2O	5.71	5.62	5.62.

In dem wasserfreien Salze

	Berechnet	Gefunden	
Ba	23.03	23.11	23.23.

Die Löslichkeit der Säure habe ich nach der Methode von V. Meyer bestimmt und gefunden, dass 100 Th. der bei 20° gesättigten Lösung 3.157 Th. der Säure enthalten. Fittig und Petri haben im Barytsalze der von ihnen beschriebenen Dibromacrylsäure 2½ Mol. Wasser, und in 100 Th. der bei 20° gesättigten Lösung 3.355 Th. Säure gefunden. Wenn auch meine Zahlen etwas von denen von Fittig und Petri abweichen, so kann man doch an der Identität der beiden Säuren kaum zweifeln, zumal sie sich in ihren äusseren Eigenschaften sowie in dem Habitus ihrer Salze nicht von einander unterscheiden lassen.

Eine Lösung der Brompropiolsäure in Jodwasserstoffsäure erfüllt sich schon nach einigen Minuten mit glänzenden Schuppen einer bei 110° schmelzenden Jodbromacrylsäure (I + Br gef. 74.47, ber. 74.73). Mit Chlorwasserstoff erfolgt die Vereinigung ziemlich langsam, und erst nach einigen Stunden scheidet sich die entsprechende, bei 70° schmelzende Chlorbromverbindung aus. Von einer wässerigen Lösung der Brompropiolsäure wird Brom ebenfalls leicht aufgenommen, indem eine schwerlösliche, bei etwa 120° schmelzende Säure entsteht, die sich jedenfalls bei näherer Untersuchung als Tribromacrylsäure herausstellen wird.

Cambridge, Harward College, 24. März 1879.

177. O. Doebner und W. Wolff: Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole.

[Fortsetzung.]

(Eingegangen am 9. April; aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCII.)

III. Dibenzohydrochinon.

Im Anschluss an die früheren von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit W. Stackmann ausgeführten und in diesen Berichten [1]) mitgetheilten Versuche, welche die Bildung von Oxyketonen aus Phenol und Resorcin durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink zum Gegenstand hatten, wurde die analoge Reaction auf das Hydrochinon in Anwendung gebracht. Auch hier gelang es, die Benzoylgruppe in den Benzolkern einzuführen und ein Dibenzohydrochinon,

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} \rangle C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix},$$

von charakteristischen Eigenschaften zu gewinnen, während ein Monobenzohydrochinon nicht beobachtet wurde.

Das den Ausgangspunkt der Versuche bildende Hydrochinon, welches zum Theil nach der Nietzki'schen Methode[2]) aus Anilin dargestellt war, wurde zunächst in den Dibenzoyläther, $C_6H_4(OC_7H_5O)_2$, durch Erhitzen mit zwei Mol. Benzoylchlorid übergeführt. Letzterer krystallisirt aus seiner Lösung in siedendem Benzol beim Erkalten in farblosen, seideglänzenden Nadeln, und schmilzt bei 199°. In Wasser und Alkalien ist der Aether unlöslich, in Alkohol, selbst in siedendem, schwer löslich.

Versetzt man den Dibenzoyläther des Hydrochinons mit weiteren zwei Mol. Benzoylchlorid, so findet auch beim Erhitzen keine Einwirkung statt; sofort tritt indess Salzsäureentwickelung ein, wenn man Chlorzink oder Chloraluminium zugiebt. Mit besserem Erfolg wurde das Chloraluminium statt des Chlorzinks in Anwendung gebracht, welches letztere zur Bildung einer grösseren Menge harzartiger Nebenproducte Veranlassung giebt.

Es erwies sich am geeignetsten, die Reaction so zu leiten, dass das Gemisch von 1 Mol. des Hydrochinondibenzoyläthers mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben in einem Paraffinbad auf 190 bis 200° erhitzt und das Chloraluminium allmälig in kleinen Portionen zugesetzt wurde. Nach etwa 48stündiger Dauer der Operation erfolgte bei erneutem Zusatz von Chloraluminium keine Salzsäureentwickelung mehr, die Reaction war demnach als beendet anzusehen.

[1]) O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte IX, 1918; X, 1968; XI, 2268.

[2]) Nietzki, diese Berichte X, 2005; XI, 1103.

Das Produkt wurde, da directes Krystallisiren nicht zum Ziele führte, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, wobei eine tief rothe Färbung der Masse eintritt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte alkalische Lösung mit Kohlensäure übersättigt. Es entsteht bald ein brauner Niederschlag, der das neue Oxyketon, gemengt mit einer harzartigen Materie und Thonerdehydrat, enthält. Der Niederschlag wird abfiltrirt, von der Thonerde durch verdünnte Salzsäure getrennt und mehrmals aus Toluol oder Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in gelben, goldglänzenden Nadeln von charakteristischer Form.

Die Zusammensetzung der Substanz als die eines Dibenzohydrochinons, $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OH)_2$, wurde durch die Analyse ausser Zweifel gestellt.

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	75.47	75.51	74.88
H_{14}	14	4.40	4.54	4.69
O_4	64	20.13	—	—
	318	100.00		

Das Dibenzohydrochinon schmilzt bei 207°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Besser ausgebildete Krystalle erhält man aus der Lösung in Toluol. In Alkalien löst sich der Körper mit blutrother Farbe, die indess von der thierischen Faser nicht fixirt wird. Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung unverändert aus. Eisenchlorid oxydirt seine alkoholische Lösung rasch unter schwarzgrüner Färbung. Auch Silbernitrat wirkt lebhaft oxydirend auf den Körper ein und wird beim Erhitzen bei Gegenwart von Ammoniak in Form eines glänzenden Silberspiegels reducirt.

Der Charakter des Dibenzohydrochinons als zweiatomiges Phenol wird durch die Bildung des Dibenzoyläthers $(C_6H_5CO)_2C_6H_2(OC_7H_5O)_2$ bestätigt, welcher durch Erhitzen mit zwei Mol. Benzoylchlorid entsteht und aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 146°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{34}H_{22}O_6$.

	Berechnet		Gefunden
C_{34}	408	77.57	77.77
H_{22}	22	4.18	4.43
O_6	96	18.25	—
	526	100.00	

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass dieser Aether das directe Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Hydrochinon unter dem Einfluss des Chlormetalls ist, welches durch Verseifen das Dibenzohydrochinon lieferte, entstanden nach den Gleichungen:

$$\text{I. } C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5COCl = C_6H_4(OCOC_6H_5)_2 + 2HCl$$

$$\text{II. } C_6H_4(OCOC_6H_5)_2 + 2C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_2C_6H_2(OC_7H_5O)_2 + 2HCl.$$

Die Reaction geht beim Hydrochinon übrigens weniger glatt von Statten, als beim Phenol und Resorcin.

Das Dibenzohydrochinon ist isomer dem Dibenzoresorcin; eine dem Benzoresorcin[1]) isomere Verbindung wurde beim Hydrochinon nicht beobachtet. Es scheint demnach, dass die Neigung der isomeren zweiatomigen Phenole, eine oder zwei Benzoylgruppen in sich aufzunehmen, ausser durch Temperaturverhältnisse auch beeinflusst wird durch die relative Stellung der Hydroxylgruppen. Es drängen sich hier theoretische Betrachtungen auf; indessen erscheint es angemessen, letztere zu verschieben, bis sich aus der weiteren Untersuchung anderer Phenole ein umfangreicheres thatsächliches Material ergeben hat, auf Grund dessen sich ein grösserer Gesichtskreis für allgemeine Schlussfolgerungen eröffnet.

Correspondenzen.

178. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In den Annalen der Chemie, Bd. 195, befinden sich in ausführlicher Beschreibung die Untersuchungen von Hübner über „Nitrosalicylsäuren und die Isomerien der Benzolabkömmlinge“, ferner von Fittig und seinen Schülern die „Untersuchungen über ungesättigte Säuren“, welche in kurzen Notizen von beiden Forschern in den Jahren 1877—78 der Gesellschaft mitgetheilt worden sind. In gleicher Weise ist die folgende Untersuchungsreihe von Städel und von Denzel über „Halogensubstitutionsprodukte des Aethans“ den Mitgliedern der Gesellschaft bekannt, wie auch die Abhandlung des Hrn. L. Jawein „über die aus den tertiären Hexylalkoholen entstehenden Hexylene und über deren Polymerisation“.

Die HH. W. Städel und E. Halm beschreiben einen „Apparat zur Regulirung und Variirung des Drucks bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen u. s. w.“, welcher die Ausführung von Destillationen sowohl bei erhöhtem als auch vermindertem Druck gestattet.

Hr. G. F. Becker giebt eine Anleitung zur Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum bei chemischen Analysen.

[1]) O. Doebner und W. Stackmann, diese Berichte XI, 2271.

Hr. E. Schöne berichtet in einer dritten Abhandlung über seine Untersuchungen über das Wasserstoffsuperoxyd. Nach seinen Beobachtungen scheidet Wasserstoffsuperoxyd aus Jodkalium Jod aus, jedoch tritt die Reaction um so später ein, je verdünnter die Lösung des Superoxyds ist, stets aber ist die Reaction von einer Sauerstoffentwickelung begleitet. Es ist demnach die Wirkung des Jodkaliums auf das Wasserstoffsuperoxyd im Wesentlichen eine katalytische, durch das Jodkalium wird das Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, sich zu zersetzen in Wasser und Sauerstoff, während das Jodkalium nur zum sehr kleinen Theil seinerseits oxydirt wird. Hr. Schöne erklärt den Vorgang in der Weise, dass zunächst das Jodkalium durch Wasser zum Theil in Kaliumhydrat und Jodwasserstoffsäure zersetzt wird, dass dann Kaliumhydrat und Wasserstoffsuperoxyd sich umsetzen zu Kaliumsuperoxyd und Wasser, Jodwasserstoffsäure und Wasserstoffsuperoxyd zu Wasser und freiem Jod und dass endlich das Jod und das Kaliumsuperoxyd sich umwandeln in Jodkalium und Sauerstoff. Es erfolgt daher stets die völlige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erst nach längerer Zeit und um so langsamer, je verdünnter die Lösung ist, andererseits ist die Menge des ausgeschiedenen Jods stets geringer, als dem Superoxyd entspricht. In derselben Weise erklärt Hr. Schöne die Zersetzung des Superoxyds durch concentrirte Lösungen von Haloidsalzen der Alkalien und alkalischen Erden.

Im dritten Heft desselben Bandes der Annalen (195) befindet sich zunächst die den Mitgliedern der Gesellschaft bekannte Untersuchung des Hrn. O. Jacobsen „über die Produkte des Schmelzens von mesitylenschwefelsaurem Kalium mit Kaliumhydrat“. Alsdann bespricht Hr. H. Schiff eine Modification der von Piria zuerst angegebenen und wenig bekannt gewordenen Methode zur Bestimmung der Haloide in organischen Substanzen, welche darin besteht, dass man die Substanz mit Soda (bei Jodbestimmungen, oder mit einem Gemenge von Soda und Kalk in einen kleinen Platintiegel bringt, diesen völlig füllt, in einem grösseren Tiegel umstülpt und den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Soda und Kalk füllt. Durch Glühen des Tiegels wird die Zersetzung der Substanz bewirkt.

Hr. Sommaruga hat die Dampfdichte des Indigblaus bestimmt und das Molekulargewicht desselben zu $C_{16}H_{10}N_2O_2$ gefunden. Die Methoden zur Reindarstellung des Indigblaus, ebenso die Ausführung der Dampfdichtebestimmung sind eingehend beschrieben.

Hr. Hilger theilt die Untersuchung eines diabetischen Harns, welcher Acetessigäther enthielt, mit. Den Acetessigäther hat er durch Salzsäure in Aceton und Alkohol zerlegt und das Aceton nach vorsichtiger Oxydation als Ameisensäure nachgewiesen, ausserdem hat er die Quantität des Acetessigäthers im Harn durch Umwandlung desselben in Jodoform und Wägen des letzteren bestimmt.

Hr. Hilger hat ferner das Solanin nochmals analysirt und berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{42}H_{87}NO_{15}$, eine daraus dargestellte Acetylverbindung enthielt 23.7 pCt. Acetyl, nach seiner Berechnung sechs Acetylgruppen. Bei der Zersetzung des Solanins durch verdünnte Salzsäure erhielt er 36 pCt. Zucker (mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt) und Solanidin, für welches er nach seinen Analysen die Formel $C_{26}H_{41}NO_2$ aufstellt. Bei der Acetylirung des Solanidins erhielt er 35.4 pCt. Acetyl, es würden alsdann fünf Acetylgruppen eingetreten sein. Aus den Formeln für Solanin und Solanidin und der Menge des gefundenen Zuckers lässt sich keine Reactionsgleichung herstellen.

Hr. R. Sendtner hat einige Uransalze der Selensäure und selenigen Säure beschrieben.

Hr. Menschutkin beschreibt seine Versuche über die Bildung der zusammengesetzten Aether, welche durch kurze Mittheilungen sowohl des Hrn. Menschutkin selbst wie des Petersburger Correspondenten den Mitgliedern der Gesellschaft bereits bekannt sind.

Hr. C. Stahlschmidt hat die von ihm entdeckte Polyporsäure, $C_9H_7O_2$, weiter untersucht. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird sie zersetzt in eine in heissem Wasser leicht lösliche Säure, $C_9H_9O_2$, Hydropolyporsäure, die bei 162° schmilzt und in eine bei 156° schmelzende, in Wasser unlösliche Säure $C_{10}H_9O$. Von der Hydropolporsäure sind mehrere Salze und Aether dargestellt worden. Das Natriumsalz $C_9H_8NaO_2 + 2H_2O$ bildet farblose Prismen, das Bariumsalz ist wasserfrei, das Mangansalz enthält 3 Atome Wasser, das Kupfersalz ist ein hellblauer, das Kobaltsalz ein weisser Niederschlag, Das Bleisalz ist amorph. Der Methyläther krystallisirt, der Aethyläther ist eine dicke, ölige Flüssigkeit.

Durch concentrirte Salpetersäure wird die Polyporsäure in eine Nitroverbindung $C_9H_6(NO_2)O_2$ verwandelt, zugleich entsteht etwas Benzoësäure. Durch chlorsaures Kalium und Salzsäure entstehen mehrere Chlorverbindungen, von denen eine in heissem Wasser löslich ist und vielleicht die Zusammensetzung $C_9H_7Cl_2O_2$ besitzt. Die anderen Chlorverbindungen sind nur in Weingeist löslich und von diesen krystallisirt eine beim Erkalten in goldgelben, bei 109—110° schmelzenden Krystallen und ist $C_8H_6Cl_2O$ zusammengesetzt, während ein Theil nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Durch Brom wird die Polyporsäure in unkrystallisirbare Produkte übergeführt.

Hr. H. Gerresheim hat die sog. Millon'sche Base, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberoxyd entsteht, einer erneuten Untersuchung unterzogen. Nach seinen Analysen hat die gelb gefärbte Base die Zusammensetzung $Hg_4O_3N_2H_4 + 2H_2O$;

ist unlöslich in Weingeist, Aether etc. ist aber namentlich in heissem Wasser (1:1700) etwas löslich, wird durch Kalilauge nicht verändert, geht beim Erwärmen in einen braunen Körper über, indem sie ½ des Stickstoffs und 3 H_2O verliert, und giebt mit Säuren Salze. Mit Salpetersäure giebt sie ein weisses, in Salpetersäure unlösliches Salz, mit Salzsäure zunächst auch ein weisses Salz, das aber durch überschüssige Salzsäure zersetzt wird, mit verdünnter Schwefelsäure ein im Ueberschuss der Säure unlösliches Sulfat. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie unter Wasserentziehung braun und zersetzt sich beim Erwärmen damit unter Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Essigsäure liefert sie ein in überschüssiger Essigsäure lösliches Acetat. Aus dieser Lösung werden durch Mineralsäuren die betreffenden Salze gefällt. Im Allgemeinen sind ihre Salze weiss oder gelblich weiss, nur wenn die Säure gefärbt ist, hat auch das von ihr derivirende Salz seine besondere Farbe. So ist das Quecksilberpermanganat roth, das Chromat gelb, das Jodid gelb. Durch Natronlauge wird das Acetat aus seiner Lösung als solches gefällt. Die Base entzieht ferner, im Ueberschuss angewendet, allen löslichen und vielen unlöslichen Salzen die Säure, ohne selbst in Lösung zu gehen. Schüttelt man z. B. die Base mit einer Lösung von Chlorkalium, so enthält das Filtrat nur Kaliumhydrat, keine Spur von Chlor, selbst schwefelsaurer Baryt, mit der Base gemischt und mit Wasser übergossen, liefert im Filtrat Barythydrat. Die Unlöslichkeit der Base und ihrer Salze hat Hr. Gerresheim benutzt, um aus sehr verdünnten ammoniakalischen Lösungen das Ammoniak quantitativ zu bestimmen. Die Methode ist nur brauchbar, wenn im Liter Flüssigkeit weniger als 0.01 g Ammoniak vorhanden ist. Alsdann versetzt man die Flüssigkeit mit mindestens 5 Aeq. Quecksilberchlorid auf je 1 Aeq. Ammoniak und fügt Natriumcarbonat zu. Der entstandene Niederschlag kann entweder nach 24stündigem Stehen filtrirt, bei 100° getrocknet und gewogen werden (seine Zusammensetzung ist $Hg_5H_2N_2O_2Cl_2$), oder er kann nach dem Filtriren und Auswaschen in Salzsäure gelöst, mit Natronlauge und Schwefelnatrium destillirt und im Destillat das Ammoniak bestimmt werden.

Hr. Gerresheim hat auch Versuche über die Einwirkung organischer Haloidverbindungen auf die Base angestellt. Jodäthyl erzeugt bei 100° die Doppelverbindung von Teträthylammoniumjodid-Quecksilberjodid $2(C_2H_5)_4NJ + 3HgJ_2$, welche bei 153—154° schmilzt. Bromäthyl erzeugt, wenn auch langsamer, das entsprechende Doppelbromid, welches bei 147—150° schmilzt. Bei der Einwirkung von Chloroform entsteht ein gasförmiger Körper, ausserdem Ammoniak, Quecksilbercyanid, dann das Chlorid und das Formiat der Base. Mit Schwefelkohlenstoff giebt sie das Sulfocarbonat als braunschwarze Masse.

„Eine selbstthätige Wasserquecksilberluftpumpe", eine Combination der gewöhnlichen Wasserluftpumpe mit der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe ist von Hrn. L. v. Babo construirt worden und in den „Berichten über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B." ausführlich beschrieben.

Im Archiv der Pharmacie (Heft 1) berichtet Hr. A. v. Lösecke über Versuche, die er „über die Bildung und Bedeutung des salpetrigsauren Ammoniums" angestellt hat. Hr. Lösecke hat gefunden, dass die Quantität des beim Verdunsten des Wassers auftretenden Ammoniumnitrits nicht unbeträchtlich ist und dass die grösste Menge sich bilde, wenn die Verdunstung bei Zimmertemperatur vor sich geht. 5 l Wasser enthielten nach dem Verdunsten auf 15 ccm soviel Ammoniumnitrit, dass auf 100000 Th. Wasser 0.76 Th. Stickstoff oder 2.96 Salpetersäure kamen. Hr. v. Lösecke macht deshalb darauf aufmerksam, dass wahrscheinlich der Stickstoff der Atmosphäre bei dem Verdunstungsprocess der Pflanzen an der Blattoberfläche, ferner beim Verdunsten des Wassers von der Erdoberfläche Ammoniumnitrit liefere und so für den Lebensprocess der Pflanzen nutzbar gemacht würde.

179. Ad. Kopp, aus Paris, den 8. März 1879.

Ueber die Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelamalgame und eine neue Methode der Darstellung des metallischen Chroms von Hrn. Moissan (Compt. rend. LXXXVIII, 4). Wird eine concentrirte, wässerige Lösung von Chromchlorür mit dickflüssigem Natriumamalgam geschüttelt, so zersetzt ein Theil des Natriums das Wasser; das gebildete Natronhydrat fällt Chromoxyd, während ein anderer Theil des Natriumamalgams Chlornatrium und Chromamalgam bildet. Durch Schütteln mit kochendem Wasser wird dieses Amalgam vollständig von dem Natrium befreit. Es ist flüssig und überzieht sich an der Luft mit einer schwarzen Schicht von Oxyd. Auf 350° im Wasserstoffstrom erhitzt, lässt es metallisches Chrom als Rückstand zurück als eine schwarze, amorphe Masse, welche, auf dem Platinblech zur Rothgluth erhitzt, glühend wird und sich in grünes Chromsesquioxyd verwandelt.

Auf dieselbe Weise lassen sich Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Nickelamalgame bereiten, welche zur Bereitung dieser Metalle dienen können. Die Mangan-, Kobalt- und Nickelamalgame haben Butterconsistenz. Das Manganamalgam wurde in Nadeln erhalten, indem eine concentrirte Manganchlorürlösung durch den elektrischen Strom, in Gegenwart einer negativen Electrode aus Quecksilber zersetzt

wurde. Beim Destilliren des Manganamalgams bei 440° wurde metallisches Mangan erhalten.

Bereitung von Methylameisensäureäther und reinem Methylalkohol von den HH. Bardy und Bordet (Seite 183). In einen Kolben, welcher bei 130° getrocknetes, ameisensaures Natron enthält, wird in äquivalenten Mengen Methylalkohol und wässerige Salzsäure gegeben; der Kolben wird im Wasserbade erhitzt; die Dämpfe steigen zuerst in einen senkrechten Kühler, dessen Wasser nicht gewechselt wird, und dann abwärts, in einen zweiten, gut abgekühlten Kühler. Sobald die Temperatur des Wassers im ersten 45° erreicht hat, ist die Operation beendet. Die überdestillirte Flüssigkeit wird mit etwas Natronlauge geschüttelt und ein- oder zweimal im Wasserbad rectificirt. Das so erhaltene Produkt besteht aus reinem, wasserfreien Ameisensäuremethyläther, der bei 32° siedet.

Es ist wichtig, zu dieser Bereitung einen guten Methylalkohol zu wählen, am besten thut man, ein gutes Handelsprodukt von 99° noch zu rectificiren und nur die letzten Portionen anzuwenden.

Der Methylameisensäureäther lässt sich leicht durch Natronlauge von 30° B. verseifen. Die Reaction findet unter starker Wärmeentwicklung statt, während gekühlt wird und man die Natronlauge langsam zum Aether fliessen lässt. Bei der Destillation geht bei 99° reiner Methylalkohol über, dieser zeigt am Alkoholometer 65°.

Hr. Hétet untersuchte, welchem Körper die *Sarracenia purpurea*, eine Art *Nepenthes* aus Nordamerika, die seit Kurzem für rheumatische Krankheiten benutzt wird, ihre therapeutischen Eigenschaften verdankt. Sie enthält hauptsächlich ein Alkaloid, das alle Eigenschaften des Veratrins besitzt, eine schon von Dragendorff erwähnte Aminbase und endlich eine lösliche Säure. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Ueber die Zusammensetzung der Frucht des Paradiesfeigenbaums von den HH. Marcano und A. Müntz (Seite 156):

Stärke	66.1	Invertirter Zucker	0.4
Fettbestandtheile	0.5	Stickstoffhaltige Bestandtheile	2.9
Cellulose	1.6	Organische Säuren, Gerbsäure	9.4
Testin	1.4	Mineralstoffe	2.2
Rohrzucker	0.6	Wasser	14.9.

Aus diesem Mehl wird eine Art Brod gebacken Der Alkohol zeigt bei der ersten Destillation 52°. 100 Kilo, die einen Franc kosten, können 9 Liter Weingeist zu 96 pCt. geben.

Verflüssigung des Siliciumwasserstoffs von Hrn. Ogier (Compt. rend. LXXXVIII, 5, Seite 236). Für dieses Experiment wurde der Apparat von Hrn. Cailletet benutzt. Bei gewöhnlicher Temperatur verflüssigt sich Siliciumwasserstoff nicht, auch nicht unter einem Druck von 200 bis 300 Atmosphären. Durch rasche Expansion bei

50 Atmosphären Druck bildet sich ein dichter Nebel in der Röhre und findet Verdichtung einer Flüssigkeit auf den Wänden der Röhre statt. Der Siliciumwasserstoff ist bei —110° unter einem Druck von 50 Atmosphären, bei —5° unter 70 Atmosphären, bei —10° unter 100 Atmosphären Druck flüssig.

Methode, den Gehalt an Methylalkohol in dem Methylen des Handels zu bestimmen von den HH. Bardy und L. Bordet (Seite 237). Man bringt in einen Kolben, der mit einem Liebig'schen Rückflusskühler versehen ist, 15 g Jodphosphor, PJ_2. Durch ein Trichterrohr lässt man tropfenweise zuerst 5 ccm des zu untersuchenden Methylens zufliessen, nachher 5 ccm Jodwasserstoffsäure von einer Dichte von 1.7, die ihr Gewicht Jod aufgelöst enthält. Der Kolben wird im Wasserbad auf 80—90° erhitzt. Nachher wird abdestillirt und das Destillat in einer graduirten Röhre aufgefangen. Zu dem erhaltenen Jodmethyl giesst man Wasser, schüttelt um und bestimmt die Schicht Jodmethyl. Die wässerige Lösung (Jodmethyl löst sich in 125 Theilen Wasser) enthält noch $\frac{8}{1000}$ Jodmethyl. Im Destillirkolben bleibt auch etwas Jodmethyl zurück, welche Menge ein für allemal bestimmt wird, indem man etwas Jodmethyl und Wasser in demselben Apparat abdestillirt; die Differenz zwischen der angewandten und aufgefangenen Menge wird notirt. Wenn das zu analysirende Methylen Aceton enthält, so ist in dem aufgefangenen Jodür eine gewisse Menge Aceton enthalten, welches den Gehalt sehr erhöht. Um diesem Fehler vorzubeugen, wird das überdestillirte Jodür mit Wasser gewaschen, die Menge des Jodürs notirt und dann noch einmal mit einer Menge Wasser, die der Schicht des Jodürs gleich ist, gewaschen. Diese letztere wird nach dem Waschen kleiner. Mit Hülfe einer Tabelle, welche aufgestellt worden ist, indem man verschiedene Gemenge von 70—99 pCt. Jodmethyl mit 20 bis 1 pCt. Aceton mit Wasser schüttelte und die Verminderung des Volumens notirte, bestimmt man die Menge des wirklich gebildeten Jodmethyls [1]).

Ueber die Dissociation des Chloralhydrats von den HH. Engel und Moitessier (Compt. rend. LXXXVIII, 6, Seite 285). Die Dissociation des Chloralhydrats lässt sich leicht durch folgenden, auch für die Vorlesung sehr geeigneten Versuch beweisen. Aus einer Retorte wird ein Gemenge von Chloralhydrat und Chloroform destillirt. In das Destillat geht das Chloroform trüb über, beim Stehen scheidet sich das Wasser ab, doch enthält dieses Wasser auch Chloral in Lösung. Langsam bildet sich wieder Chloralhydrat, die Flüssigkeit wird dichter als Wasser und sinkt zu Boden. Das Chloroform wurde vorher mit Chlorcalcium behandelt und abdestillirt und das Chloralhydrat im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

---

[1]) Diese Methode ist bereits im Jahre 1878 von G. Krell beschrieben worden (cf. diese Berichte VI, 1310). W.

Das Chloralhydrat wird bei diesem Versuch bei 61° dissociirt. Dieselben Resultate wurden bei einer Temperatur von 47° erhalten unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff an Stelle von Chloroform.

Ueber die Bierhefe (Seite 287). Die HH. P. Schützenberger und A. Destrem untersuchten die verschiedenen Modificationen, welche die Hefe erleidet, wenn sie in Gegenwart von Zucker oder nur sich selbst überlassen wird.

Es wurde bemerkt, dass die Menge des absorbirten Sauerstoffs oder zersetzten Zuckers, welcher in der Zeiteinheit zerlegt wird, in einem gewissen Verhältniss mit der Menge der angewandten Hefe steht. Bei dieser Art von Versuchen muss die Zeit in Rechnung gebracht werden. Wird die Hefe während 24 Stunden bei einer Temperatur von 30° sich selbst überlassen, so verliert sie 1.77 pCt. der festen Bestandtheile. Dieser Verlust rührt von der Nebengährung der Hefe allein her, einer Gährung, welche schon von Hrn. Pasteur beobachtet worden ist.

Mit einem Gemenge von Hefe und Zucker findet dagegen eine Zunahme der festen Bestandtheile von 11.3 pCt. der Hefe für 200 Theile Zucker statt. Diese Zunahme kommt von den Bestandtheilen des Zuckers her, welche sich der Gährung entziehen. Der unlösliche Rückstand nach der Gährung enthält weniger Kohlenstoff und Stickstoff als die frische Hefe und ebensoviel Sauerstoff. Wird der unlösliche Rückstand 24 Stunden sich selbst überlassen, so enthält er ebensoviel Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, aber mehr Sauerstoff. Das Verhältniss der verwandelten und abgesonderten Albuminstoffe bleibt also in beiden Fällen das gleiche, da das Gewicht des Stickstoffs sich nicht ändert, aber bei der einfachen Digestion wird eine gewisse Menge einer kohlenwasserstoffhaltigen Substanz zerstört, welche bei der Gährung unzersetzt bleibt oder wieder ersetzt wird.

Ueber die Homologen der Oxyheptinsäure von Hrn. E. Demarçay (Seite 289). Bis jetzt wurden dargestell:

Oxytetrinsäure, $3C_4H_4O_3 + H_2O$. Diese Säure siedet bei 203—204°, krystallisirt aus kochendem Wasser in Warzen, welche aus feinen Nadeln bestehen; sie ist sehr löslich in Aether, Alkohol, unlöslich in Chloroform, ebenso wie ihre Homologen, ziemlich löslich in kaltem Wasser;

Oxypentinsäure, $3C_5H_6O_3 + H_2O$. Schmilzt bei 193°; zeigt, aus kochendem Wasser krystallisirt, dieselben Eigenschaften wie die vorige Säure; doch ist die Krystallform verschieden und die Löslichkeit in Wasser geringer;

Oxyhexinsäure, $3C_6H_8O_3 + H_2O$. Derivat des Propylacetylessigäthers. Schmilzt bei 173—174° und krystallisirt aus wässeriger Lösung in kleinen Blättchen;

Die Isooxyhexinsäure. Isomer mit der vorigen und aus dem Isopropylessigsäureäther erhalten, schmilzt bei 186—187°. Durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung bildet sie schöne, klinorhombische Krystalle; die anderen Eigenschaften hat diese Säure mit der Oxytetrinsäure und Oxypentinsäure gemein, nur ist die Löslichkeit in Wasser geringer.

Alle Glieder dieser Reihe sind starke Säuren, welche kohlensaure Salze leicht zersetzen. Ihre Salze sind leicht krystallisirbar und entsprechen der allgemeinen Formel $3C_4H_3MO_3 + M_2O$.

Mit Alkohol auf 150° erhitzt, bilden sie leicht Aether.

Diese Säuren addiren direct aus Zinn und Salzsäure entwickelten Wasserstoff. Oxytetrinsäure wird beispielsweise in Hydroxytetrinsäure, $C_4H_6O_3$, bei 110° schmelzend, verwandelt. Diese neue Säure ist leicht krystallisirbar, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dieselben Eigenschaften besitzen die Homologen, deren Löslichkeit in kaltem Wasser jedoch geringer ist.

Phosphorpentachlorid liefert, auf Oxytetrinsäure und deren Homologen einwirkend, ein gechlortes Oel nach der Gleichung:

$$3C_4H_4O_3 + H_2O + 7PCl_5 = 7PCl_3O + 5HCl + 3C_4H_3Cl_3O.$$

Diese Chlorverbindungen lassen sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Mit Alkohol behandelt, liefern sie Aether nach folgenden Gleichungen:

$$C_4H_3Cl_3O + 2C_2H_6O = 2HCl + C_4Cl_3ClO(OC_2H_5)_2,$$
$$C_4H_3ClO(OC_2H_5)_2 + C_2H_6O = C_4H_3O(OC_2H_5)_3.$$

Diese Aether liefern bei der Behandlung mit wässerigem Ammoniak ein Amid, welches sich übrigens viel leichter durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf das Chlorür der entsprechenden Säure darstellen lässt.

Hr. A. Villiers (Seite 292) giebt die Zusammensetzung einer Honigsorte aus Aethiopien an. Dieser Honig ist in dem Lande unter dem Namen Tazma bekannt und wird ohne Wachs in Höhlen von einer Art Mosquitos erzeugt.

Wasser	25.5	Dextrin	27.9
Gährungsfähige Zuckerarten (Lävulose mit $\frac{1}{6}$ Glucose ohne Rohrzucker) . . .	32	Asche	2.5
Mannit	3	Andere Bestandtheile u. Verlust	9.1.

Um Phosphate mit kohlensäurehaltigen Gangarten anzureichern, schlägt Hr. L'Hôte vor, auf die Phosphorite, welche in Frankreich zur Bereitung von Superphosphaten benutzt werden, und die zu viel kohlensauren Kalk enthalten, bis zur Rothgluth erhitzten Wasserdampf zu leiten. Das nach dieser Behandlung bleibende Gemenge besteht wesentlich aus Kalk und phosphorsaurem Kalk. Es

wird pulverisirt und mit Salzsäure von 1° B. behandelt, das so sich bildende Chlorcalcium wird vom phosphorsauren Kalk durch Waschen getrennt.

Hr. Rabuteau (Seite 301) studirte die physiologischen Eigenschaften des methylschwefelsauren Natrons. Er fand, dass sich dieses Salz im Organismus vollständig in schwefelsaures Natron zerlegt.

Ueber die Bernsteinsäuregährung von Hrn. P. Miquel (Seite 101). Hr. Miquel hatte sich vorgenommen, den Organismus kennen zu lernen, welcher die Gährung des Asparagins verursacht und diesen Körper in bernsteinsaures Ammonium umwandelt.

Durch gekochte Asparaginlösungen kann man oft 100—200 Liter nicht filtrirte Luft durchstreichen lassen, ohne dass Gährung eintritt, oder wenn sich die Flüssigkeit trübt und sich mit Schimmel bedeckt, so hat diese Aenderung nichts mit der gewünschten Gährung zu thun. Anders verhalten sich aber die Lösungen, wenn man statt Luft einige Tropfen gewöhnlichen Wassers zugiebt. Die Flüssigkeit ist dann bald mit verschiedenen, mikroskopischen Organismen, wie Torulas, Bacterien oder Vibrionen gefüllt. Der active Bestandtheil der auftretenden Gährung ist *Bacteria communis*.

Eine Asparaginlösung, welcher man noch Mineralbestandtheile zugiebt und auf 30—36° erwärmt, ist in 8 bis 10 Tagen vergohren. Die Hälfte des Kohlenstoffs des Asparagins wird als Kohlensäure verbrannt und aller Stickstoff wird in Ammoniak verwandelt. Sobald die Zersetzung beendet ist, sinkt das Ferment auf den Boden, die Flüssigkeit klärt sich und wird fluorescirend.

Bacteria communis ist ein sehr beweglicher Organismus, welcher aus einem, zwei, selten mehreren Gliedern zusammengesetzt ist. Diese Glieder, an beiden Enden verdickt, messen $\frac{15}{10000}$ vom Millimeter, ihre Breite beträgt kaum $\frac{8}{10000}$. Die Bacterie und ihre Sporen werden getödtet, wenn man sie zwei Stunden auf 48—49° erhitzt.

Die HH. Musculus und von Mering (Seite 105) berichten über die Einwirkung der Diastase und des Pankreassafts auf Stärke und Glycogen. Wir werden auf diese Arbeit zurückkommen, sollte sie nicht ausführlich von den Verfassern in diesen Berichten mitgetheilt werden.

Ueber den Serpentin von Verrayes (Aosterthal). Hr. Alfonso Cossa theilt die Analyse (Seite 130) dieses grünen Serpentins, welcher noch graue, metallische Splitter von Magnetit enthält, mit:

Kieselsäure . .	40.86	Chromoxyd . .	0.03
Magnesia . . .	41.37	Nickeloxyd . .	0.03
Eisenoxyd . .	4.59	Wasser . . .	13.08.

Von dem Magnetit befreit, ist sein specifisches Gewicht 2.564.

Société chimique de Paris.

Sitzung vom 17. Januar 1878 (Bulletin XXXI, 4).

Hr. Terreil analysirte verschiedene Metallfragmente, welche in peruvianischen Gräbern vom XVI. Jahrhundert in Ancon bei Lima aufgefunden wurden. Alle enthalten Silber, eine Probe sogar bis 77 pCt.; auch Messing wurde gefunden. Diese Legirung muss aus Europa durch die Spanier mitgebracht worden sein, da sich kein Zink im Lande vorfindet.

Hr. Terreil (Seite 153) hat das chemische Aequivalent des Aluminiums bestimmt, indem er die Eigenschaften, welche dieses Metall besitzt, Salzsäure zu zersetzen, benutzte. Der gebildete Wasserstoff wurde gemessen. Auf diese Weise wurde die Zahl 9.01 gefunden.

Hr. Riban (S. 145) hat eine neue Verbindung des Phosphorwasserstoffgases mit Kupferchlorür erhalten. Sie krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die der Formel $CuCl_2, 2PH_3$ entsprechen. Diese Verbindung lässt sich leicht durch Hitze zersetzen, und ist dies eine leichte Methode, dieses Gas zu jeder Zeit zu bereiten.

Ueber die Gegenwart der Nitrile unter den Zersetzungsprodukten der Rübenmelasse bei der trockenen Destillation von Hrn. C. Vincent (Seite 156). Ausser Methylalkohol und Acetonitril, welche Hr. Vincent schon früher unter den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe gefunden hat, wurde noch eine ganze Anzahl anderer Nitrile, Propionitril, Butyronitril charakterisirt, doch ist das Acetonitril am reichlichsten vertreten. Um diese Körper zu identificiren, wurde folgender Weg eingeschlagen. Der mit den Nitrilen beladene Methylalkohol wird nach der Neutralisation und Destillation mit Kalkmilch behandelt und drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es entweicht Ammoniak, während sich Kalksalze bilden, welche mit kohlensaurem Natron in Natronsalze verwandelt werden. Nach dem Filtriren und Concentriren der Flüssigkeit krystallisirt essigsaures Natron aus. Die bis 28° B. eingedampften Mutterlaugen lassen die anderen Salze auskrystallisiren. Zur Trennung der Säuren behandelt man diese mit Schwefelsäure und Alkohol. Die gebildeten Aether wurden fractionirt; dann mit Natronhydrat verseift und die Säuren durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Ueber den Borneocampher. Hr. Riban (Seite 157) macht eine Prioritätsreclamation zur Arbeit des Hrn. J. Kachler (diese Berichte XI, 460). Er erinnert daran, dass er schon im Jahre 1873 gezeigt hat, dass die Salzsäureäther der beiden Borneole $C_{10}H_7Cl$ unter dem Einfluss von Wasser sich in Salzsäure und festen Campher zersetzen. Dieselbe Umsetzung findet statt, wenn man das Wasser durch alkoholisches Kali ersetzt.

180. W. Michler, aus Zürich, im März 1879.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 2. December 1878, 19. Januar und 24. Februar 1879.

Hr. Grete macht eine Mittheilung über Nitritbildung im Boden. Im II. Heft des Journals für Landwirthschaft findet sich eine Mittheilung von E. Reichardt, welcher übereinstimmend mit Hünefeld die chemisch sehr merkwürdige und für die Landwirthschaft so wichtige Thatsache gefunden haben will, dass wenn Luft mit Wasser, Manganoxydhydrat und Magnesiumcarbonat einige Zeit geschüttelt wird, in der abfiltrirten Flüssigkeit deutliche Mengen salpetriger Säure nachweisbar sind. Hr. Grete hat die von Reichardt erhaltenen Resultate nicht bestätigt gefunden, sobald er mit reinen Materialien arbeitete und wird in obenerwähntem Journal die Gründe auseinandersetzen, die zu der irrigen Annahme einer Nitritbildung unter Mitwirkung von Manganoxyden oder kohlensaurer Magnesia führen konnten. Die Nitritreaction ist vielmehr auf Unreinheit der Materialien, ja sogar in den von ihm beobachteten Fällen auf Unreinheit des Filtrirpapiers zurückzuführen, und ist nicht unter den angeführten Bedingungen von einer Oxydation freien Stickstoffs abhängig.

Hr. W. Smith ist im Laboratorium des Hrn. Prof. Merz seit längerer Zeit beschäftigt, eine bequeme Methode zur Darstellung von Isodinaphtyl zu finden und hat folgende Versuche angestellt.

1) Wurde eine Lösung von Naphtalin in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise in eine rothglühende Röhre fliessen gelassen; es fand starke Kohleausscheidung und Entwicklung von Salzsäuregas statt. Das übergegangene Produkt bestand aus $\beta\beta$-Dinaphtyl (ca. 6 pCt. des angewandten Naphtalins);

2) wurde eine Lösung von Naphtalin und Chloroform durch eine rothglühende Röhre geleitet. Unter Kohleabscheidung und Salzsäureentwicklung bildete sich $\beta\beta$-Dinaphtyl (ca. 5—6 pCt. des angewandten Naphtalins) und nebenbei unbeständige Naphtalinchlorderivate;

3) wurde eine Lösung von Naphtalin und Schwefelkohlenstoff durch eine rothglühende Röhre geleitet; hierbei fand keine Kohleausscheidung statt; Dinaphtyl hatte sich nur in sehr geringer Menge gebildet;

4) wurde eine Mischung äquival. Mengen von α-Monobromnaphtalin und Naphtalin durch eine rothglühende Röhre geleitet; hierbei bildete sich kein $\alpha\alpha$- oder $\alpha\beta$-Dinaphtyl, sondern meistens $\beta\beta$-Dinaphtyl mit nur einer geringen Beimengung von $\alpha\beta$-Dinaphtyl. Es scheint sehr wahrscheinlich, dass bei dieser Reaction sich zuerst $\alpha\alpha$- und $\alpha\beta$-Dinaphtyl gebildet haben, die alsdann bei höherer Temperatur in das $\beta\beta$-Dinaphtyl umgewandelt wurden;

5) wurde eine Verbrennungsröhre mit Natronkalk gefüllt zum Rothglühen gebracht und obenerwähnte Mischung von Bromnaphtalin mit Naphtalin durchgeleitet. Die Ausbeute war sehr günstig. Bei Anwendung von Kalk allein ist die Ausbeute geringer;

6) wurde Bromnaphtalin für sich über metallisches Silber (Silberblech) geleitet. Hierbei wurde ein schweres Oel und eine harzige Substanz erhalten. Beide Produkte sieden über 300° C.;

7) wurde Bromnaphtalin mit Naphtalin über glühendes Eisenoxyd (fein gepulverten Hämatit) geleitet; hierbei bildeten sich ca. 6—7 pCt. $\beta\beta$-Dinaphtyl.

Hr. Smith hat ferner beim Durchleiten von Antimontrichlorid mit Naphtalin und Wasser durch rothglühende Röhren eine schön in diamantglänzenden Nadeln krystallisirende, chlorfreie Verbindung erhalten. Dieselbe ist antimonhaltig, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol löslich und in Wasser unlöslich. Sie zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus und schmilzt erst bei schwacher Rothgluth.

Mit der Untersuchung dieser Verbindung, die vielleicht ein Antimonnaphtyl $Sb(C_{11}H_7)_3$ oder ein Antimonoxynaphtyl ist, ist Hr. Smith beschäftigt.

Hr. Ed. Schaer demonstrirte ein Aufbewahrungsgefäss von Mercurochlorid (Calomel), an welchem sich durch längeren Contact mit sehr verdünnten Joddämpfen (aus einem in demselben Raume befindlichen und nicht hermetisch schliessenden Glase mit Jod) reichliche Anflüge sowohl von Mercurichlorid (Sublimat) als von Mercurijodid (in der scharlachrothen Form) gebildet hatten. Es wurden daran folgende, weitere, kurze Notizen über das Verhalten der Haloidsalze des Quecksilbers geknüpft.

Sowohl das Calomel als die demselben entsprechende grüngelbe Jodverbindung (Hydr. protojodatum der Pharmacie) sind zu einer Reihe von Spaltungen oder Dissociationen in hohem Grade geneigt und scheint dabei besonders die Gegenwart von Alkalien, resp. alkalisch reagirender Substanzen sowie von Haloidsalzen der Alkali- und Erdmetalle eine wichtige Rolle zu spielen. Während in dem demonstrirten Falle die Einwirkung von verdünntem Joddampfe auf das Calomel bei der Tendenz des Quecksilbers sowohl zur Bildung der höheren Chlorirungsstufe als der höheren Jodverbindung leicht zu einer Dissociation des Calomels in Sublimat und Quecksilber, sowie zur Jodirung des letztern in statu nascendi, mithin zum Entstehen der vorgewiesenen Efflorescenzen von Mercurichlorid und Mercurijodid führt, sind dagegen manche andere Fälle von Zersetzungen sowohl des Calomels als des Mercurojodids weniger bekannt und auch nur theilweise genügend verfolgt und erklärt, wenn auch mit Bezug auf diese Erscheinungen im Allgemeinen festgehalten werden darf, dass die Spaltung des Mercurojodids (unter Auftreten von Mercurijodid und

Abscheidung von Quecksilber) bei dieser Quecksilberverbindung, welche andererseits schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Quecksilber und Quecksilberbijodid entsteht, eine ungleich leichtere und häufigere ist, als diejenige des Calomels, welches erst in höherer Temperatur durch Einwirkung metallischen Quecksilbers auf Sublimat resp. Mercurichlorid erhalten wird.

Unter den namentlich für Medicin und Pharmacie wichtigen Zersetzungen der Quecksilberhaloidsalze sind einerseits diejenigen des Calomels in alkalischen Mischungen, andererseits die Veränderungen des Calomels und des entsprechenden Mercurojodids durch Contact mit löslichen Haloidsalzen (z. B. des Kaliums, Natriums, Ammoniums) hervorzuheben. Erstere Erscheinung liegt dem häufig beobachteten Auftreten von Sublimat in Mischungen reinen Calomels mit den verschiedensten organischen Substanzen zu Grunde, insofern es sich herausstellt, dass eine solche Zersetzung nur bei Gegenwart einer alkalischen Substanz zu beobachten ist; hierbei vermögen freilich, wie es scheint in noch nicht aufgeklärter Weise, auch sehr kleine Mengen von Alkali (z. B. in zucker- oder amylumhaltigen Calomelgemischen) die Bildung merklicher Bruchtheile von Sublimat zu veranlassen, so dass diesem Verhalten in der praktischen Pharmacie volle Rücksicht zu tragen ist.

Ebenso auffallend, wenn auch bisher mehr in einzelnen chemischen Compendien als unter den Aufzeichnungen der pharmaceutischen und chemischen Tagesliteratur auftauchend, ist die Veränderung des Mercurojodids durch die löslichen Haloidsalze und zwar nicht allein die Jodide, sondern, wenn auch in schwächerem Maasse, auch die Bromide und Chloride, deren Einwirkung darin besteht, das sogenannte Quecksilberjodür oder Hydr. protojodat. (Mercurojodid) schon in der Normaltemperatur allmälig in Quecksilbermetall und in Lösung gehendes Bijodid (Mercurijodid) zu verwandeln, welch' letztere Verbindung wegen ihrer viel intensiveren Wirkung auf den Organismus bei Unkenntniss der Verhältnisse zu ebenso grossen Unzuträglichkeiten auf pharmaceutisch-medicinischem Gebiete führen kann, wie die Bildung des Sublimats in den Calomelgemischen. Diese Wirkung der Haloidsalze, offenbar zu der leichten Bildung löslicher Doppelsalze aus Mercurijodid, -bromid und -chlorid mit löslichen Haloidsalzen in nahen Beziehungen stehend, ist je nach Umständen eine sehr rasche und intensive und zeigt sich besonders deutlich bei Berührung feuchten Mercurojodids mit Kaliumjodid, wobei unter Auftreten graulicher Missfarbe rasch grössere Mengen Mercurijodid gebildet werden. Ein gleiches tritt bei Contact von Calomel mit Jodkalium ein, ohne Zweifel indem zunächst die Chlorverbindung des Quecksilbers durch das Kaliumsalz in die entsprechende Jodstufe übergeführt wird, welche bei Einwirkung des nun noch vorhandenen Chlorkaliums und Jodkaliums die oben erwähnte Zersetzung unter Bildung des rothen Jodides

erleidet. — Dass ähnliche Spaltungen auch ohne directe Wirkung chemischer Agentien durch Auffallen der Lichtstrahlen bewirkt werden, ist eine längst bekannte, in der Pharmacie durch die allgemein gewordene Einführung dunkelfarbiger Vorrathsgläser besonders für die Jodverbindungen des Quecksilbers genügend angedeutete Thatsache.

Hr. Lauterbach hat in dem Laboratorium von Hrn. V. Meyer einige Versuche über directe Nitrirung von Fettkörpern angestellt und folgende Resultate erhalten.

1) Äthylidenchlorid giebt bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° einige Procente eines schweren, farblosen, äusserst stechend riechenden Oeles, welches sich bei der Destillation zersetzt. Zwei Chlorbestimmungen ergaben übereinstimmend 25.71 pCt. Cl, wonach sich der Körper eher dem Dinitrochloräthan mit 22.97 pCt. Cl, als dem Dichlornitroäthan mit 49.34 pCt. Cl nähert. Um auf andere Weise die Identität des Produkts mit dem erstgenannten nachzuweisen, wurde es mit alkoholischem Kali versetzt. Die erwartete, gelbe, krystallinische Fällung, auf Dinitroäthankalium deutend, trat ein, jedoch besass das Kaliumsalz andere Eigenschaften und seine Analysen ergaben keine übereinstimmenden Resultate. Die Nitrirung des Aethylidenchlorids geht auch vor sich, wenn man es mit einem Ueberschuss von rother Salpetersäure ca. 14 Tage stehen lässt.

2) Aethylenchlorid, Isobuttersäure und Pentachloräthan wurden unter denselben Bedingungen mit rother, rauchender Salpetersäure behandelt, die beiden letzteren blieben hierbei scheinbar ganz unverändert, hingegen liefert Aethylenchlorid hierbei ebenfalls ein stechend riechendes Oel, welches mit alkoholischem Kali zuerst eine rothe, dann eine gelbe Fällung giebt.

Die HH. Merz und Weith berichten über Untersuchungen, welche unter ihrer Leitung ausgeführt wurden.

Eine Reihe von Perchlorirungsversuchen, welche successive von den HH. Zetter, Ruoff und Moë vorgenommen worden sind, zeigen, dass Substanzen mit einem Diphenylcomplex im Molekül auch Perchlordiphenyl liefern. Ebenso waren das Diphenyl- sowie Triphenylbenzol nicht zu spalten, sondern ergaben nur die entsprechenden Perchlorkohlenstoffe. Das Hervorgehen von Perchlordiphenyl wird wohl in manchen Fällen zu Schlüssen über die Natur eines Körpers berechtigen, so liefert z. B. das Ditolyl Perchlordiphenyl und Perchlormethan, das isomere Dibenzyl dagegen in charakteristischer Weise Perchlorbenzol und Perchloräthan.

Ueberraschend bei den bisherigen Chlorirungen ist nur der Umstand, dass aus Phenanthren, welches doch für eine zweifellose Diphenylverbindung gilt, trotzdem nie Perchlordiphenyl, sondern stets nur Perchlorbenzol erhalten wurde. Es scheint diese Thatsache dar-

zuthun, dass das Diphenylskelett im Phenanthren selbst nicht vorkommt, sondern erst bei dessen Oxydationsmetamorphosen sich bildet. Molekulare Umgruppirungen ähnlicher Art sind übrigens schon bekannt, namentlich ist zu erwähnen, dass nach Hemilian (diese Berichte XI, 837) Triphenylmethanchlorid, wenn es erhitzt wird, wenigstens endgültig, nicht Phenylendiphenylmethan, $(C_6H_5)_2C \equiv C_6H_4$, sondern das isomere Diphenylenphenylmethan, $C_{12}H_8 = CH . C_6H_5$, liefert.

Es dürfte nach dem vorhin Gesagten dem Phenanthren eine Formel vom Typus $C_6H_4 = CH - CH \equiv C_6H_4$ zukommen und sollen, auf dieser Annahme fussend, Versuche, das Phenanthren synthetisch zu erlangen, vorgenommen werden.

Durch energische Chlorirung von Benzonitril und Naphtonitril konnte eine Abspaltung der Cyangruppe nicht erlangt werden, sondern es entstanden nur gechlorte Nitrile (Moë). Analog war auch das Bromirungsergebniss für das Benzonitril (Ezweiler). Zudem liess sich durch Erhitzen von Cyanquecksilber (Bromcyan) mit überschüssigem Brom bis auf 350° eine Spaltung des Cyanradicals bez. die Bildung von Stickstoff und Perbrommethan nicht herbeiführen.

Entwässertes, gelbes Blutlaugensalz wird, wie die Versuche des Hrn. Ezweiler zeigen, durch Brom gegen 250° zersetzt. Dabei entsteht ausser den Brommetallen sehr reichlich eine etwas grau gefärbte, pulverige Substanz, welche sich in kaltem Wasser nicht löst, aber von heissem Wasser unter Bildung von Cyanursäure und Bromwasserstoff aufgenommen wird. Der pulverige Körper muss wohl Tribromtricyanür sein. Vielleicht ist er einfacher noch durch Erhitzen von Blutlaugensalz im Bromdampf zu erhalten. Die leichte Gewinnung von condensirtem Brom- und eventuell auch Chlorgas legt übrigens nahe, solche Substanz als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen zu verwerthen.

Es figuriren in der chemischen Literatur zwei Dibenzanilide. Das eine haben Gerhardt und Chiozza (Ann. Chem. Pharm. 87, 302) durch Erhitzen von Benzanilid mit Chlorbenzoyl erhalten, das andere ist von Losanitsch (diese Berichte VI, 176) aus Benzoësäure und Phenylsenföl ebenfalls durch Erhitzen dargestellt worden. Die Beschreibung dieser Substanzen lässt auffallender Weise wesentliche Unterschiede ersehen, so differiren ihre Schmelzpunkte um fast 20°. Schmelzpunkt 137 und 155°.

Hr. Higgin hat nun Dibenzanilid nach den angeführten Methoden bereitet und sich der erwarteten Zusammensetzung durch die Analyse versichert. Die beiden Präparate stimmten im Wesentlichen zu den schon vorliegenden Angaben, wichen bez. in den Eigenschaften von einander ab, indessen lieferte der Spaltungsversuch durch Salzsäure unter Druck beiderorts Anilin und Benzoësäure. Diese Verhältnisse

sollen übrigens weiter verfolgt und genau studirt werden. Durch Erhitzen von Benzanilid und Chlorbenzoyl zusammen mit Chlorzink erhielt Hr. Higgin eine neue Substanz — nach der Verbrennung ein drittes dibenzoylirtes Anilin. Sie zerfällt durch Salzsäure bei höherer Temperatur unter Hervorgehen von Benzoësäure und einer festen, leicht krystallisirenden Base, welche ein Benzoylanilin zu sein scheint.

Merkwürdiger Weise liefert die Phenylsenfölbenzoësäuremischung, wenn sie lange und über 200° erhitzt wird, nicht mehr das Dibenzanilid von Losanitsch, sondern auch hier entsteht ein basischer, übrigens noch nicht weiter untersuchter Körper.

Man hat bis jetzt Trinitronaphtol nur aus dem Martius'schen Gelb durch weitere Nitrirung erhalten können. Es war nicht ohne Interesse zu ermitteln, ob derartige Trinitroverbindungen aus einem Trinitrohalogen, etwa Trinitrobromnaphtalin, zu erlangen sei.

Schon vor einiger Zeit durch Hrn. Bourcart ausgeführte Versuche zeigen, dass das Bromnaphtalin, wenn es energisch, d. h. zuletzt durch heisse Salpeterschwefelsäure nitrirt wird, in eine gelblichweisse Substanz von der Zusammensetzung des Trinitrobromnaphtalins übergeht. Dieses Produkt wurde schon beim gelinden Erwärmen zähe und schmierig, auch blieben Krystallisationsversuche ohne Erfolg. Durch alkalische Laugen und sogar Soda- oder Potaschelösung bildeten sich rothbraune bis braune Lösungen, welche jedoch eingeengt oder übersäuert nur wenig erquickliches, schmieriges Produkt erhalten liessen. Nur einmal, bei Anwendung von concentrirter, kalter Kalilauge und viel Trinitrobromnaphtalin entstanden in geringer Menge auch goldbraun glänzende Blättchen; sie lieferten, mit Säure versetzt, eine leicht krystallisirende, bei 189.5° schmelzende Substanz, deren Analyse das Vorliegen von Naphtopikrinsäure bewies. Der Trinitrokörper aus dem Martius'schen Gelb schmilzt bei 177°.

Da die Darstellung von Naphtopikrinsäure aus dem durch einmalige Nitrirung erlangten, nicht weiter reinigbaren Trinitrobromnaphtalin zu grosse Schwierigkeiten bot, so musste an die Gewinnung von reinem Ausgangsmaterial bez. zunächst von reiner Dinitrobromverbindung gedacht werden.

Hr. Labhardt ist mit dieser Untersuchung beschäftigt. Er fand, dass beim Eintragen von Bromnaphtalin in kalte, rauchende Salpetersäure zwei verschiedene Nitrokörper entstehen. (Auch das Chlornaphtalin liefert nach Atterberg zwei isomere Dinitrochlornaphtaline.) Das weniger lösliche Produkt ist leicht zu isoliren, schmilzt bei 169.5°, schiesst aus Weingeist in weissen Nadeln an und hat seine Analyse das Vorliegen eines Dinitrobromnaphtalins dargethan. Warme Salpeterschwefelsäure lässt daraus Trinitrobromnaphtalin hervorgehen, welches, war ganz reines Dinitrobromprodukt genommen worden, leicht

krystallisirt. Schmelzpunkt 184.5°. Durch Lauge scheint dieses Trinitrobromnaphtalin glatt in Trinitronaphtol überzugehen.

Die Halogenderivate des β-Naphtols sind nicht näher untersucht worden. Hr. A. J. Smith hat mit dem Studium zunächst der gebromten β-Naphtole begonnen. Eine Monobromverbindung, $C_{10}H_6Br.OH$, entsteht leicht, wenn Brom bis zur berechneten Menge in kalt gehaltene Eisessiglösung des β-Naphtols tropfen gelassen wird. Das Monobromderivat schmilzt bei 84° und krystallisirt aus verdünntem Eisessig in feinen, langen Nadeln. Stärker erhitzt, entwickelt es Bromwasserstoff, dabei entsteht ein leicht krystallisirender Körper. Auch die Kalischmelze giebt gut krystallisirendes Produkt.

Es war denkbar, dass bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Chinon (Perkin's Methode) eine aromatisirte Fettsäure, vielleicht

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH-CO_2H\\ \vdots\\ CH-CO_2H\end{array}\right.,$$

entstehen würde.

Hr. Sarauw erhielt indessen schon auf dem Wasserbade neben dunkler, schmieriger Substanz nur Diacetylhydrochinon. Dieser Körper entsteht ebenfalls direct aus Chinon und Essigsäureanhydrid, indessen weit schwerer und bei viel höherer Temperatur.

In heissem Eisessig gelöstes Chinon geht durch stark überschüssiges Brom in Bromanil über. Hr. Sarauw ist beschäftigt, auch die weniger hoch gebromten Chinone darzustellen und ihre Umsetzungen zu studiren.

Es ist diese Berichte X, 1235 der Reactionsprodukte des Chloroforms und Perchlormethans mit Dimethylanilin gedacht worden. Die dabei gewonnenen Basen schienen ungeachtet grosser Aehnlichkeit doch nicht identisch zu sein. Sie mussten übrigens, nach Ausgangsmaterial und Analysenbefund als Methenyltridimethylanilin, $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$, und Carbotetradimethylanilin, $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_4$, angesehen werden. Einige Controlversuche machten übrigens weitere Untersuchungen wünschenswerth und hat Hr. Hanhart diese übernommen.

Die Darstellung der Basen brachte im Ganzen die gleiche Reihenfolge von Erscheinungen mit sich, wie sie schon früher beobachtet worden war. Durch sorgfältige Reinigung, namentlich öfteres Umkrystallisiren erhielt indessen Hr. Hanhart schliesslich Substanzen, welche ganz gleich (bei 88°) schmelzen und überhaupt nicht zu unterscheiden sind. Ihre ebenfalls nicht verschiedene Dampfdichte sprach für das Vorliegen von Methylendidimethylanilin,

$$C_{17}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.$$

Von der Analyse allein war ein Entscheid nicht zu hoffen, da eine solche Methylenbase und das Methenyltridimethylanilin sowie Car-

botetradimethylanilin in ihrer procentischen Zusammensetzung zu wenig verschieden sind.

Die Annahme einer Methylenbase hat sich übrigens vollständig bestätigt, denn das vorhin erwähnte Produkt entsteht auch und zwar fast in theoretischer Menge aus Dimethylanilin und Methylenjodür.

Die Reaction beginnt schon auf dem Wasserbade.

$$CH_2J_2 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.2HJ.$$

Durch Oxydationsmittel wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure und sogar durch Eisenchlorid wird die Methylenbase unter reichlicher Chinonbildung zersetzt. Sie muss somit als p-Methylendidimethylanilin bezeichnet werden.

Heisse und selbst concentrirte Schwefelsäure wirkte nicht spaltend ein. Durch energische Chlorirung wurde als Hauptprodukt Perchlorbenzol erhalten.

Das Dithiodidimethylanilin, $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, (s. diese Berichte X, 403) wird, nach Versuchen der HH. Hanimann und Hanhart, durch ammoniakalische Silberlösung und selbst durch Eisenchloridlösung vollständig entschwefelt, wobei Dioxydidimethylanilin,

$$\begin{array}{l} O - C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \vdots \\ O - C_6H_4.N(C_6H_3) \end{array},$$

entsteht. Es ist dies eine krystallisirende, noch deutlich basische Substanz, welche bei 90.4° schmilzt.

Weiter wurde erwähnt, dass Benzotrichlorid durch Kupferpulver schon beim gelinden Erwärmen heftig angegriffen (Hanhart), ferner Pikraminsäure durch siedende Sodalösung unter starker Ammoniakentwicklung verändert wird (Trümpler). Beiderorts entstehen gut krystallisirende Substanzen, deren Untersuchung im Gange ist.

Die HH. Merz und Zetter fanden anlässlich von Untersuchungen über Resorcinderivate, dass Styphninsäure leicht und in beliebiger Menge entsteht, wenn aus Resorcin und überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade Sulfosäure dargestellt, dann zur kalt gewordenen und so erhaltenen Reactionsmasse successive wenig verdünnte, concentrirte, gewöhnliche und endlich rauchende Salpetersäure bis zum Ueberschusse gesetzt wird. Wird das Reactionsprodukt nach einiger Zeit in Wasser gegossen, so fällt in grosser Menge schon nahezu reine Styphninsäure heraus. Auch Trinitroorcin kann in dieser Weise dargestellt werden.

Hr. V. Meyer referirte über Dampfdichtebestimmungen, Hr. Lunge über salpetrige Säure und Antichlor, Hr. Heumann über ein Silberultramarin, Hr. Schulze über ein neues Glucosid, Hr. Fischli über Paratoluylsäure, und werden die Herren Vortragenden, soweit dies nicht schon geschehen ist, direct berichten.

181. H. Schiff, aus Turin, den 31. März 1879.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen über Oxydation von Schwefelverbindungen mittelst Kaliumpermanganat (Berichte XI, 1383, 1692) giebt J. Guareschi (Accad. d. Lincei Vol. 3) jetzt eine ausführlichere Beschreibung der Aethylidendisulfosäure $CH_3 . CH(SO_3H)_2$ und ihrer Salze im Vergleich mit denjenigen der isomeren Aethylendisulfosäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_3H \\ | \\ CH_2 . SO_3H \end{array}.$$

Die Aethylidendisulfosäure kann aus Thialdehyd erhalten werden. 10 g Thialdin werden fein gepulvert und mit einer Lösung von 45 g Permanganat in 1 l Wasser geschüttelt. Es erfolgt Entfärbung unter Wärmeentwickelung. Aus der concentrirten Flüssigkeit wird freie Schwefelsäure durch Barythydrat und letzteres dann durch Kohlensäure entfernt. Aus der weiter concentrirten Lösung fällt Alkohol das Kalisalz der Disulfosäure, während eine reichliche Menge von Kaliumacetat in Lösung bleibt. Noch leichter wird Thialdin durch Zinkpermanganat oxydirt (10 g Thialdin, 35 g Permanganat und 300 ccm Wasser). Aus dem Rohprodukt kann mittelst Barythydrat und Behandlung mit Kohlensäure direct eine mit Bariumacetat gemengte Lösung des Bariumsalzes erhalten werden. Letzteres dient zur Darstellung anderer Salze mittelst doppelter Umsetzung und zur Darstellung der freien Säure mittelst einer berechneten Menge von verdünnter Schwefelsäure. Die freie Disulfosäure ist eine stark saure, farblose, ölige Flüssigkeit, sehr löslich in Wasser und Alkohol. Guareschi bestätigt, dass aus Aethylidenchlorür und Ammoniumsulfit die Disulfosäure nicht erhalten wird, während aus Aethylenbromür und Ammoniumsulfit die Aethylendisulfosäure dargestellt wurde und diese führte dann zu folgenden vergleichenden Angaben:

	Aethyliden-disulfosäure	Aethylendisulfo-säure
Bariumsalz durch Alkohol gefällt	$2\frac{1}{2}$ H_2O	wasserfrei
Aus Wasser krystallisirt	3 H_2O	wasserfrei
1 Th. Bariumsalz löst sich in Th. Wasser	8.95 bei 17°	35.1 bei 17°
1 Th. Bariumsalz löst sich in Th. Wasser	7.65 bei 22°	21.6 bei 21°
Natriumsalz	mit H_2O	mit 2 H_2O
Kaliumsalz	mit 2 H_2O	mit 2 H_2O
1 Th. Kaliumsalz löst sich in Th. Wasser	1.56 bei 17°	2.64 bei 17°.

Alle Salze der Aethylidendisulfosäure sind wohl krystallisirt und in Wasser löslich; die Salze von Magnesium, Zink, Cadmium und

Kupfer lösen sich auch in Weingeist. Die folgenden Salze wurden analysirt:

Kaliumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 K_2 + 2H_2O$
Bariumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Ba + 3H_2O$ (und $3\frac{1}{2}H_2O$)
Natriumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Na_2 + H_2O$
Calciumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Ca$
Magnesiumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Mg + 5H_2O$
Cadmiumsalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Cd + 2H_2O$
Kupfersalz	$C_2 H_4 S_2 O_6 Cu + H_2O$.

Auch Silbersalz und Quecksilberoxydulsalz sind in Wasser löslich; das Zinksalz ist sehr zerfliesslich.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von J. Guareschi ist Podophyllin keine homogene Substanz, sondern ein Gemenge von einem in Aether löslichen Harz (gegen 70 pCt.) mit einem darin unlöslichen Glykosid. Letzteres wird sowohl durch Emulsin als auch durch verdünnte Schwefelsäure gespalten, aber das neben Glykose entstehende Spaltungsprodukt ist noch nicht näher untersucht. Podophyllin enthält keinen Stickstoff und giebt keine Alkaloidreactionen. Die wässerige Lösung hat saure Reaction, sie fällt Metallsalze nicht, aber in der Wärme reducirt sie Silbernitrat. Mittelst der Kalischmelze wurden aus Podophyllin krystallinische Körper erhalten, welche qualitativ als Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure und Pyrocatechin erkannt wurden. Es soll noch weiter festgestellt werden, ob diese Körper vom Harz, oder vom Glycosid, oder etwa von beiden herrühren.

L. Ricciardi (Accad. d'agricoltura di Torino Vol. 22) hat 7 amerikanische und 3 ungarische, auf der Versuchsstation von Caverta bei Neapel angebaute Tabaksorten in derselben Richtung untersucht, wie ich dies bereits früher (Berichte XI, 1385) von anderen Tabaksorten zu berichten hatte. Der Aschengehalt der bei 100° getrockneten Blätter beträgt etwa 24—26 pCt. und der Gehalt an Nikotin ist ein relativ sehr hoher. Er beträgt im Mittel 4—5 pCt. und steigt in 2 Sorten bis auf 6.5 pCt.

A. Cossa (Accad. d. Lincei Vol. 3) giebt ausführlichere Mittheilungen (vgl. Berichte XI, 1837) bezüglich der von ihm auf Gehalt an Ceritmetallen untersuchten Mineralsubstanzen, zunächst über eine Anzahl von Apatiten, auch solchen, welche das Didymspectrum nicht zeigen und über verschiedene Scheelite, namentlich die von Traversella. In 3 Exemplaren wurden 0.2 bis 0.3 pCt. Ceritoxyde gefunden.

Cossa giebt eine ausführliche Beschreibung und Messung von Absorptionsspectren in Mineralien, welche Ceritmetalle enthalten. Durch Fällung von Didymnitrat mit Natriumwolframiat wurde Didymwolframiat dargestellt. Es ist ein röthlicher Niederschlag, welcher auch nach mehreren Tagen nicht krystallinisch wird. Er entspricht der Formel $W\,Di\,O_4$, worin Di nach Marignac = 96 angenommen ist.

Wird das amorphe Didymwolframiat im Gebläseofen mit einem Ueberschuss von Kochsalz bis zur vollständigen Verflüchtigung des Kochsalzes erhitzt, so erhält man röthlich gelbe, anscheinend dimetrische Oktaëder von Didymwolframiat. Wird amorphes Calciumwolframiat unter Zusatz einer geringen Menge des Didymsalzes in ähnlicher Weise mit Kochsalz erhitzt, so bleiben Scheelitkrystalle vom Ansehen derjenigen von Traversella, welche auch wie diese das Didymspectrum zeigen. Auch in den von L. Ricciardi's Analysen (siehe oben) herrührenden Tabaksaschen wurden die Ceritmetalle aufgefunden, ebenso in einem die Röhren eines römischen Aquadukts ausfüllenden Kalkabsatz, welcher in Cividale (Friaul) gefunden worden. Es kann hieraus geschlossen werden, dass wohl auch die Abdampfungsrückstände sehr grosser Wassermengen Ceritmetalle enthalten mögen, wie dieselben denn überhaupt in der Natur sehr verbreitet zu sein scheinen.

Mit Anerkennung zu erwähnen und der Nachahmung zu empfehlen ist es, dass der Bischof Scalabrini von Piacenza bei Eröffnung des aus dem Anfang des vierten Jahrhunderts herrührenden Grabmals von S. Antonius Martyr. eine wissenschaftliche Commission ersuchte, den Grabesinhalt physikalisch, chemisch und astrologisch zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit hat D. Vitali in einem amphoraähnlichen Gefäss eine mit erdiger Masse gemengte, braune Substanz aufgefunden, welche sich, ihren Reaktionen nach, wie Blutrückstand verhielt und woraus nach so langer Zeit noch Häminkrystalle erhalten werden konnten. Es ist notorisch, dass das Grabmal mindestens seit 260 Jahren nicht berührt worden war. Die Häminkrystalle wurden auch von F. Selmi als solche erkannt und eine Abbildung derselben ist beigegeben. In dem Bericht von Vitali ist es auffallend, dass er angiebt, die Häminkrystalle auch ohne Zusatz von Essigsäure und Kochsalz erhalten zu haben, und dass bei der spectralanalytischen Untersuchung die charakteristischen Absorptionsbänder nicht beobachtet werden konnten. Vitali sucht beides durch die Annahme zu erklären, das Blut habe bei Luftabschluss eine saure Gährung erlitten. Die Lösung hatte in der That saure Reaktion.

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit älterer Blutmassen, hatte Ihr Correspondent vor etwa zehn Jahren Gelegenheit einen Blutrückstand zu untersuchen, welcher aus einer vor hundert Jahren angelegten Florentiner Sammlung herrührte. Es war eine fast schwarze, hornige Masse, wahrscheinlich der Rückstand von bei sehr gelinder Wärme eingedunstetem, defibrinirten Blut. Die Masse war in einem trockenen Raum, aber in nur mit aufgelegtem Deckel lose verschlossenem Gefäss aufbewahrt worden, hatte sich aber fast unverändert erhalten. Die Eiweisskörper waren noch zum grossen Theil in Wasser löslich und die Lösung ging nach einiger Zeit in Fäulniss über. Die Blutkrystalle wurden in grösster Vollkommenheit erhalten und die Spec-

tralbänder waren auch bei starker Verdünnung der wässerigen Lösung noch deutlich zu erkennen. Eine Lösung von 1 Theil Blut in 6000 bis 7000 Theilen Wasser lässt die Absorptionsbänder bei guter Beleuchtung noch sehr schön hervortreten.

F. Mauro (Gazz. chim.), hat einen blaugrünen Spinell von Tiriolo in Calabrien analysirt und fand dessen Zusammensetzung entsprechend der Formel $Al_2 (Zn_{3/5} Mg_{1/5} Fe_{1/5}) O_4$ mit 0.35 pCt. Antimonoxyd in Substitution einer äquivalenten Menge von Thonerde. Dichte = 3.7.

Nach E. Paternò und A. Oglialoro (Gazz. chim.) sind Limonin (aus verschiedenen Citrusarten) und Columbin (aus *Menispermum palmatum*), trotz ihrer nahe übereinstimmenden Zusammensetzung, doch nicht identisch, wie dies C. Schmidt für wahrscheinlich gehalten. Sie geben Notizen über die Darstellung beider Körper und fanden den Schmelzpunkt des Limonins zu 275°, denjenigen des Columbins zu 182°. Limonin löst sich in Kalilauge unverändert, während Columbin beim Kochen mit Kalilauge eine Säure entstehen lässt. Dagegen vereinigt sich Limonin mit Baryt zu einer Verbindung, welche zwar durch Kohlensäure nicht zersetzt wird, aus welcher aber stärkere Säuren unverändertes Limonin abscheiden. — Bei der Reinigung des Columbins wurde noch eine in Alkohol weniger lösliche Verbindung erhalten, welche aus Eisessig in bei 218—220° schmelzenden Prismen krystallisirt und 1 pCt. Kohlenstoff weniger enthält als das Columbin. — Die Zusammensetzung von Limonin und Columbin wurde mit den bereits vorhandenen Analysen übereinstimmend gefunden.

E. Paternò und A. Oglialoro haben früher (d. Ber. X, 83) einen als Pikrotoxid, $C_{27} H_{28} O_{11}$, bezeichneten Körper beschrieben, für welchen sie später die Formel $C_{15} H_{16} O_6$ vorschlagen (diese Berichte X, 1100) und zwar in Folge der Darstellung eines Bromderivats $C_{15} H_{15} Br O_6$ und namentlich eines Pikrotoxidhydrat, $C_{15} H_{18} O_7$, und eines Diacetylderivates von diesem letzteren: $C_{15} H_{16} (C_2 H_3 O)_2 O_7$. Die Autoren sind nunmehr (Gazz. chim.) geneigt, diese letztere Verbindung als ein Monoacetylderivat $C_{15} H_{17} (C_2 H_3 O) O_7$ zu betrachten. Für diese letztere Formel spreche die Existenz eines Benzoylderivats $C_{15} H_{17} (C_7 H_5 O) O_7$, welches durch Einwirkung von Benzoylchlorür auf Pikrotoxidhydrat erhalten wird und aus kochendem Alkohol in bei 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Pikrotoxidhydrat stellt man besten dar, indem man eine kochende, weingeistige Lösung von Pikrotoxin mit Salzsäure sättigt, den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst und dann das Pikrotoxidhydrat durch Aether ausschüttelt und mehrmals umkrystallisirt.

Wird Pikrotoxin und Natriumacetat in Acetanhydrid gelöst am Rückflusskühler einen Tag lang im Sieden erhalten, so erhält man eine gegen 245° schmelzende, krystallinische Verbindung von der

Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_8$, welche ein ebenfalls krystallinisches Bromadditionsprodukt $C_{19}H_{20}Br_3O_8$ bildet; letzteres schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Die Verfasser geben an, welche Formeln diesen Verbindungen zugeschrieben werden könnten, ohne sich vorerst für eine derselben entscheiden zu können. — Bei Einwirkung von Natriumacetat und Acetanhydrid auf Pikrotoxin entsteht in geringerer Menge noch eine zweite, krystallinische und bei 227° schmelzende Verbindung, welche 2 pCt. Kohlenstoff weniger enthält als die bei 245° schmelzende.

---

182. G. Wagner, aus St. Petersburg, im März 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 7./19. December 1878.

Es wurde eine Abhandlung des Hrn. N. Beketoff über „Ermittelung der Wärmecapacität des Wasserstoffs in seiner Legirung mit Palladium" verlesen (Journal d. R. phys.-chem. Ges. XI, 4). Zur Ausführung des Experiments wurde chemisch reines Palladium so lange ausgeglüht, bis es sich mit einer deutlichen Oxydschicht überzog, alsdann im Wasserstoffstrome reducirt und von dem absorbirten Wasserstoff im Kohlensäurestrome befreit. Nach dem Erkalten in der Kohlensäureatmosphäre wurde das Metall gewogen und hernach mit Wasserstoff gesättigt. Zur Ermittelung des Gewichts des absorbirten Wassersoffs wurde das Wasserstoffpalladium in einer zugeschmolzenen, mit Wasserstoff angefüllten Röhre gewogen. Da das Gewicht dieser Röhre mit der in ihr enthaltenen Luft wie ihre Capacität schon vorher bestimmt waren, so war hierdurch die Möglichkeit gegeben, die durch Ersetzung der Luft durch Wasserstoff bedingte Gewichtsänderung zu berechnen und dieselbe bei der Bestimmung des Gewichts des vom Palladium absorbirten Wasserstoffs in Betracht zu ziehen. Da das Wasserstoffpalladium vor dem Eintauchen in das Wasser des Calorimeters längere Zeit auf eine constante Temperatur (gegen 100°) zu erhitzen war, so musste dieses Erhitzen, um der Dissociation vorzubeugen, wiederum im Wasserstoffstrome vorgenommen werden, wobei das Palladium von neuem Wasserstoff absorbiren, oder im Gegentheil einen Theil von dem früher absorbirten in Freiheit setzen konnte, je nachdem ob es vor dem Erhitzen hinsichtlich 100° übersättigt oder umgekehrt nicht hinreichlich mit Wasserstoff gesättigt war; denn nach Hautefeuille und Troost enthält die in Rede stehende Legirung bei 100° eine constante Menge Wasserstoff, nämlich circa 720° Volume. Hieraus ist ersichtlich, dass das Gewicht des Wasserstoffpalladiums während des Erhitzens eine Aenderung erleiden konnte und deshalb nach der Ausführung des Versuchs

von neuem zu ermitteln war. Zu diesem Zwecke wurde der Wasserstoff, nach dem Herausnehmen der Legirung aus dem Wasser des Calorimeters [1]), aus derselben durch Kohlensäure verdrängt und das Volum des verdrängten Gases gemessen.

Die aus 25.0938 g Palladium und 0.1418 g Wasserstoff bestehende Legirung wurde in einer Röhre im Wasserstoffstrome bis auf die constante Temperatur 99.5° erhitzt und alsdann in das Wasser des Calorimeters eingetaucht, wobei die Temperatur der Röhre im Momente des Eintauchens der Legirung, in Folge des eingestellten Erhitzens, bis auf 92.8° gesunken war. Die Temperatur des Calorimeterwassers war in demselben Momente = 16.175°, stieg alsdann bis auf 19.05° und blieb beinahe zwei Minuten lang constant. Die Temperaturerhöhung war also = 2.875°. Nachdem die thermometrischen Beobachtungen ausgeführt waren, wurde sogleich die Verdrängung des Wasserstoffs aus der Legirung durch Kohlensäure vorgenommen, wobei es sich herausstellte, dass das Palladium während des Erhitzens circa 8 pCt. Wasserstoff eingebüsst hatte und nun 670 Volume des Gases enthielt. Die Wärmecapacität des Wasserstoffs wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$P(T^{c'} - T^{c}) = (cp^{pd} + xp^{h})(t^{c} - T^{c'}),$$

woraus

$$x = \frac{P(T' - T) - cp^{pd}(t^{c} - T^{c'})}{p^{h}(t^{c} - T')},$$

in welcher P das Gewicht des Wassers und Calorimeters ist; p^{pd} und p^{h} die Gewichte des Palladiums und des Wasserstoffs; T^{c} die Temperatur des Calorimeters vor dem Eintauchen und T' nach dem Eintauchen; t^{c} die Temperatur des Palladiums im Momente des Eintauchens und c und x die Wärmecapacitäten des Palladiums und des Wasserstoffs. Hieraus ergiebt sich, dass

$$x = \frac{57.83 \,.\, 2.875 - 0.0592 \,.\, 25.094 \,.\, 73.55}{0.1315 \,.\, 73.55} = 5.88.$$

Der Werth, welcher die Wärmecapacität und zugleich auch die Atomwärme des Wasserstoffs ausdrückt, steht also der Wärmecapacität derjenigen Metalle, welche, wie Kupfer (6.04) und Silber (6.16), mit dem Wasserstoff die grösste Analogie haben, und derjenigen Metallgruppe, deren Wärmecapacität am geringsten ist, angehören, nahe. Selbstverständlich ist die Zahl 5.9 nur annähernd richtig, kann jedoch aber jedenfalls nur kleiner als die wirkliche Wärmecapacität sein, da die Versuchsbedingungen, wie der wenn auch geringe, beim Eintauchen des Palladiums ins Wasser statthabende Wärmeverlust, dieselbe nur herabdrücken konnten. Die Wärmecapacität des Wasserstoffs in

[1]) Das bei 100° mit Wasserstoff gesättigte Palladium verliert nichts von dem Gase beim Eintauchen in das Calorimeterwasser.

der Legirung giebt nach Hrn. Beketoff Aufschluss über die grosse Molekülwärme des Wassers (in flüssigem Zustande), welche im Allgemeinen der Molekülwärme (18) der aus drei Atomen zusammengetetzten Metallverbindungen, wie Cu_2O, $PbCl_2$, $BaCl_2$, gleich ist. Es darf nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass Wasserstoff, als Wasserbestandtheil, in die Verbindung, so zu sagen, seinen ganzen Wärmevorrath, ungeachtet des grossen Verlustes der chemischen Energie oder, wie Hr. Beketoff voraussetzt, des ursprünglichen Vorraths der elementaren Bewegung, mit sich bringt. In den Kohlenstoffverbindungen, in welchen der Wasserstoff beinahe seinen ganzen Vorrath ursprünglicher Energie beibehält, wird hingegen die Wärmecapacität herabgedrückt, der Wasserstoff verliert mehr als die Hälfte seiner Wärmebewegung. Bekanntlich ist ja die Wärmecapacität des in Rede stehenden Elements in Kohlenwasserstoffen kaum 2.4. Aus dem Gesagten könne man, wie Hr. Beketoff meint, mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass die den Elementen, so zu sagen, eigene chemische Bewegung in keiner directen Abhängigkeit von ihrer Wärmebewegung steht.

Hr. A. Adrianowsky hat auf Veranlassung des Hrn. Gustavson „die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Essig- und Schwefligsäureanhydrid" studirt. Aluminiumchlorid giebt mit Essigsäureanhydrid unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen Acetylchlorid und Aluminiumacetat und mit Schwefligsäureanhydrid bei 50—60°, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, $AlCl_2SO_2Cl$. Die letztere Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Entbindung von Schwefligsäure und reagirt mit Benzol unter Chlorwasserstoffentwickelung. In Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft die Reaction energischer. Die Untersuchung des Reactionsprodukts ist noch nicht abgeschlossen. Der Autor beabsichtigt auch das Verhalten des Aluminiumchlorids gegenüber der Kohlensäure und anderen Säureanhydriden zu studiren.

Hr. N. Sokoloff theilt „über die Explodirbarkeit des Nitromannits" mit. Er hat gefunden, dass unter dem Einflusse der Explosion von 2 g des in einer Kapsel eingeschlossenen Nitromannits eine vollständige Explosion des feuchten, 25 pCt. Wasser enthaltenden Pyroxylins erfolgt. Die Explosion des Nitromannits kann durch den Schlag, welcher durch die Explosion von 0.2 g Knallquecksilber oder Diazobenzolnitrat hervorgerufen wird, veranstaltet werden. Derselbe Effect wird erreicht, wenn man mehr als 1 g Kaliumpikrat oder chlorsaures Kalium verpufft.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff berichten „über Oxydation des Nitronaphtalins." Chromsäureanhydrid oxydirt eine essigsaure Nisronaphtalinlösung zu Nitrophtalsäure (Schmp. 212°) und deren Aldehyd (Schmp. 135°). Die Nitrophtalsäure wird durch Bromwasser-

stoff in Kohlensäure, Di- und Tribrombenzoësäure zersetzt, während Jodwasserstoffsäure sie in Metamidobenzoësäure überführt.

Die HH. A. Semljanizin und A. Saytzeff theilen „über Umwandlung der Oxyvaleriansäure, welche bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols entsteht, in Angelicasäure" (Journ. d. R. phys.-chem. Ges. XI, 31) mit. Die Autoren haben unter dem Einflusse von Phosphortrichlorid auf den Aethyläther der Oxyvaleriansäure, welche bei der Oxydation des Allyldimethylcarbinols entsteht, den correspondirenden Aether einer Angelicasäure und aus diesem die freie Säure dargestellt:

$$(CH_3)_2COH.CH_2.CO_2C_2H_5 - H_2O = (CH_3)_2C = CH.CO_2C_2H_5.$$

Letzteres krystallisirt aus der wässerigen Lösung in ziemlich langen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 68.5—69°. Das Bariumsalz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und scheidet sich aus der Lösung in der Form einer durchsichtigen, krystallinischen, aus sehr eng aneinander gewachsenen, prismatischen Krystallen bestehenden Rinde aus. Die Eigenschaften der Säure und des Bariumsalzes weisen auf die Identität der in Rede stehenden Angelicasäure mit derjenigen, welche bei der Oxydation der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol mit Kaliumpermanganat entsteht, hin.

Die HH. K. Rjabinin und A. Saytzeff (Journ. d. R. phys.-chem. G. XI, 29) haben durch Zusammenbringen von Allyljodür, Zink und isobuttersaurem Aethyl „Diallylisopropylcarbinol" dargestellt. Der Alkohol siedet bei 182—185°, ist in Wasser unlöslich, hat bei 0° das spec. Gew. 0.8647, bei 20° (auf Wasser bei 0° bezogen) 0.8512 und den Ausdehnungscoëfficienten 0.00079, absorbirt beim Stehen an der Luft Sauerstoff und liefert unter dem Einflusse von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Kohlensäure und Essigsäure.

---

183. G. Wagner, aus St. Petersburg, 11./23. März 1879.

Sitzung der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 11./23. Januar 1879.

In der zu besprechenden Sitzung sind folgende Mittheilungen, welche in dem Journal der russischen physico-chemischen Gesellschaft theils schon erschienen sind, theils in dem 3. Hefte erscheinen werden, gemacht worden.

Von Hrn. M. Goldstein „über Siedepunkte normaler Aethane." Aus der nachstehenden Zusammenstellung der Siedepunkte der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe:

Kohlenwasserstoffe	Siedepunkte	Differenzen
C_4H_{10}	+ 1°	
		38°
C_5H_{12}	+ 39°	
		31°
C_6H_{14}	+ 70°	
		29°
C_7H_{16}	+ 99°	
		25°
C_8H_{18}	+ 124°	
		4.19 + 2
$C_{12}H_{26}$	+ 202°	
		4.19
$C_{16}H_{34}$	+ 278°	

ist leicht zu ersehen, dass den gleichmässigen Molekulargewichtsunterschieden der angeführten Verbindungen um CH_2 keine Regelmässigkeit in den Siedepunktsdifferenzen entspricht, dass die Siedepunktsdifferenzen je zweier benachbarter Homologen mit der Zunahme des Molekulargewichts immer kleiner werden und dass diese, im Anfange beträchtliche Abnahme später weniger scharf wird. Diese Schlussfolgerungen drängen Hrn. Goldstein die Idee auf, dass die Siedepunkte der angeführten Kohlenwasserstoffe nicht nur von dem Molekulargewicht, sondern noch von einem anderen Factor abhängen. Dieser andere Factor ist nach seiner Meinung das Verhältniss der im Molekül des Aethans vorhandenen Anzahl Wasserstoffatome zu derjenigen der Kohlenatome, welches vermittelst der allgemeinen, die Zusammensetzung des Aethans ausdrückenden Formel ermittelt werden kann. Nach dieser Formel ist das gesuchte Verhältniss gleich

$$\frac{2n+2}{n} = 2 + \frac{2}{n} .$$

Setzt man statt n verschiedene Zahlen ein, so wird die Formel

$$2 + \frac{2}{n}.$$

		Differenzen			Differenzen
bei n = 1	zu 4.00		bei n = 9	zu 2.22	
		1.00			0.027..
- n = 2	- 3.00		- n = 10	- 2.20	0.022..
		0.33..			0.01818..
- n = 3	- 2.66		- n = 11	- 2.1818	
		0.166..			0.01515..
- n = 4	- 2.50		- n = 12	- 2.166	
		0.100			0.0136..
- n = 5	- 2.40		- n = 13	- 2.1538	
		0.06..			0.0102
- n = 6	- 2.33		- n = 14	- 2.1428	
		0.0473			0.009467
- n = 7	- 2.286		- n = 15	- 2.133	
		0.036			0.00833..
- n = 8	- 2.250		- n = 16	- 2.125	

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass, vollkommen analog der besprochenen Abnahme der Siedepunktsdifferenzen, das Verhältniss der Anzahl Wasserstoffatome zu derjenigen der Kohlenatome mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts immer kleiner wird und zwar im Anfange plötzlich, hernach aber immer mässiger. Diese Analogie giebt Anlass, sich nach einer Abhängigkeit des Abnehmens der Werthe, welche die Siedepunkte der Aethane vorstellen, von dem Kleiner-

werden der das Verhältniss von Wasserstoff zum Kohlenstoff ausdrückenden Zahlen umzublicken. Eine solche Abhängigkeit glaubt Hr. Goldstein mit einiger Wahrscheinlichkeit gefunden zu haben. Er nimmt an, dass die Differenz in den Siedepunkten je zweier benachbarter Aethane mit der Molekulargewichtszunahme der Zahl 19[1]) immer näher tritt, dieselbe aber niemals erreicht. Auf diese Weise muss ein Aethan um $19 + \alpha$ höher sieden, als sein nächst niederes Homolog. Es kann nun angenommen werden, dass die Erhöhung des Siedepunkts um 19^0 von der Molekulargewichtszunahme des Kohlenwasserstoffs um CH_2 herrührt, während die Siedepunktssteigerung um α von der Differenz der Verhältnisse zwischen der Anzahl Wasserstoffatome zu derjenigen der Kohlenatome in den Molekülen zweier benachbarter Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit steht. Diese Differenz ergiebt sich aus der Formel:

$$2 + \frac{2}{n} - \left(2 + \frac{2}{n+1}\right) = \frac{2}{n(n+1)} \quad . \; . \; . \quad (1)$$

$$\alpha \text{ ist also } = \int\left(\frac{2}{n(n+1)}\right).$$

Bei der eingehenderen Untersuchung dieser Frage stellt es sich heraus, dass die Annahme einer einfachen Proportionalität zwischen den Veränderungen der Grösse α und der Grösse $\frac{2}{n(n+1)}$ eine so treffliche Uebereinstimmung der berechneten Siedepunkte mit den gefundenen nach sich zieht, dass die wirkliche Existenz dieser Proportionalität als eine sehr wahrscheinliche erscheint und als Basis bei den weiteren Berechnungen dienen kann. Wenn wir nun mit α' die Function einer neuen Differenz $\frac{2}{n'(n'+1)}$ bezeichnen, so wird:

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\frac{2}{n(n+1)}}{\frac{2}{n'(n'+1)}} = \frac{n'(n'+1)}{n(n+1)}$$

und

$$\alpha' = \frac{n(n+1)}{n'(n'+1)} \cdot \alpha. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Auf diese Weise würde die Möglichkeit gegeben, eine beliebige Grösse α zu ermitteln, sobald uns der Werth α, welcher einer gewissen Differenz $\frac{2}{n(n+1)}$ entspricht, bekannt wäre. Ist z. B. $n = 4$,

---

[1]) Aus der angeführten Tabelle geht wohl hervor, dass die Siedepunktsdifferenz je zweier benachbarter Glieder der Reihe von $C_{12}H_{16}$ bis $C_{16}H_{24}$ gleich 19 ist, aber Hr. Goldstein hält diese beiden Kohlenwasserstoffe für unrein und ihre wirklichen Siedepunkte für höher liegend. Er beabsichtigt dieselben synthetisch darzustellen.

so lässt sich α in folgender Weise berechnen. Der Ausdruck $19 + \alpha$ stellt die Differenz in den Siedepunkten zweier benachbarter Kohlenwasserstoffe dar; da C_4H_{10} bei $+ 1^0$ siedet und C_5H_{12} bei 39^0, so ist die Differenz zwischen ihren Siedepunkten $= 38 = 19 + \alpha$, woraus $\alpha = 19$. Setzt man nun in die Gleichung 2 statt α — 19 und statt n — 4 ein, so wird:

$$\frac{19}{\alpha'} = \frac{\frac{2}{20}}{\frac{2}{n'(n'+1)}} \quad \text{und} \quad \alpha' = \frac{20}{n'(n' = 1)} \,.\, 19 = \frac{380}{n'(n'+1)} \qquad (3)$$

Giebt man n' verschiedene numerische Bedeutung, so werden verschiedene Werthe für α' erhalten. Ist uns aber α' für irgend ein Aethan bekannt, so wird sich die Differenz $(19 + \alpha')$ zwischen seinem Siedepunkte und demjenigen des nächstfolgenden Homologen leicht berechnen lassen. Um dies Ziel zu erreichen, braucht man nur an Stelle von α' die Gleichung 3 einsetzen:

$$19 + \alpha' = \frac{389}{n'(n'+1)} + 19 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Die folgende Tabelle ist vermittelst dieser letzten Gleichung berechnet worden.

n'	$\frac{2}{n'(n'+1)}$	$\alpha' = \frac{380}{n'(n'+1)}$	$19 + \alpha'$	Kohlenwasserstoffe	Siedepunkte berechnet	Siedepunkte gefunden
1	1	190	209	CH_4	— 340.9°	—
2	$^2/_6$	63.3	82.3	C_2H_6	— 131.9°	—
3	$^2/_{12}$	31.6	50.6	C_3H_8	— 49.6°	—
4	$^2/_{20}$	19	38	C_4H_{10}	+ 1°	+ 1°
5	$^2/_{30}$	12.6	31.6	C_5H_{12}	39°	+ 39°
6	$^2/_{42}$	9.05	28.05	C_6H_{14}	70.6°	70°
7	$^2/_{56}$	6.78	25.78	C_7H_{16}	98.65°	99°
8	$^2/_{72}$	5.28	24.28	C_8H_{18}	124.43°	124°
9	$^2/_{90}$	4.22	23.22	C_9H_{20}	148.71°	—
10	$^2/_{110}$	3.45	22.45	$C_{10}H_{22}$	171.93°	—
11	$^2/_{132}$	2.88	21.88	$C_{11}H_{24}$	194.38°	—
12	$^2/_{156}$	2.44	21.44	$C_{12}H_{26}$	216.26°	202°
13	$^2/_{182}$	2.09	21.09	$C_{13}H_{28}$	237.7°	—
14	$^2/_{210}$	1.81	20.81	$C_{14}H_{30}$	258.79°	—
15	$^2/_{240}$	1.58	20.58	$C_{15}H_{32}$	279.6°	—
16	—	—	—	$C_{16}H_{34}$	300.18°	278°

Zum Schluss hebt Hr. Goldstein hervor, dass wenn die Siedepunkte der Aethane Functionen ihres Molekulargewichts, des Verhältnisses der Anzahl Wasserstoffatome zu derjenigen der Kohlenatome im Molekül und der Structur sind, man beim Vergleich der Siedepunkte isomerer Kohlenwasserstoffe den Einfluss der Structur auf den Siedepunkt wird ermitteln und umgekehrt vermittelst des Siedepunkts eines Aethans seine Structur ausfindig machen können. Künftig

beabsichtigt der Autor auch die Siedepunktsregelmässigkeiten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe seinem Studium zu unterwerfen.

Von Hrn. P. Golubeff „über Nitro- und Amidoderivate des Desoxybenzoins." Dem hierüber schon Mitgetheilten (diese Berichte XI, 1939) ist noch Folgendes beizufügen. Mononitrodesoxybenzoin krystallisirt in vierseitigen Prismen, welche gewöhnlich zu dicken, mehr oder weniger langen Plättchen verwachsen, ist in 22.5 Theilen siedenden und 5.97 kalten Alkohols (95 pCt.), gut in siedendem Eisessig, ziemlich gut in Ligroin sehr schwer in siedendem, fast gar nicht in kaltem Aether und in Wasser gar nicht löslich, schmilzt bei 140—142° und zersetzt sich bei der Destillation. Mit kaustischen Alkalien liefert die Verbindung, besonders in Gegenwart von Alkohol, violette Farbenreaction. Chromsäure oxydirt das Mononitrodesoxybenzoin zu Benzësäure und Nitrobenzoësäure. Das Platinchloriddoppelsalz des Monoamidodesoxybenzoins $(C_{14}H_{14}ON)_2PtCl_6$ krystallisirt in grossen, sechsseitigen, orangefarbigen, goldglänzenden Platten.

Von den HH. G. Lagermark und A. Eltekoff, „über Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen." Da die Richtigkeit der Angabe dieser Herren bezüglich der Entstehung von Crotonaldehyd beim Zusammenbringen von Acetylen und Schwefelsäure (diese Berichte IX, 637) von Berthelot und Zeisel bestritten wurde, so haben sie ihre früheren Experimente wiederholt. Vor Allem richteten sie ihr Bemühen auf die Darstellung des von Vinylbromür freien Acetylens, da die citirten Chemiker die Entstehung von Crotonaldehyd gerade der Anwesenheit dieser Beimengung in dem Acetylen, mit welchem Lagermark und Eltekoff operirt haben, zuschreiben. Zu diesem Zwecke liessen sie den aus Aethylenbromür dargestellten Kohlenwasserstoff mehrere Male durch siedende, weingeistige Kalilauge passiren und führten ihn alsdann in die Silberverbindung über. Die gut ausgewaschene Silberverbindung wurde mit schwacher Salzsäure zersetzt und das entbundene Acetylen mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Sehr sinnreich ist die Weise, wie sie sich von der Abwesenheit des Vinylbromürs in dem auf diese Weise gereinigten Acetylen überzeugt haben. Sie tauchten nämlich in die Flaschen, in welchen der Kohlenwasserstoff längere Zeit mit Schwefelsäure geschüttelt war [1]), Streifen von blauem Lackmuspapier ein, und da letzteres bei dieser Operation nicht geröthet wurde, so schlossen sie daraus auf die Abwesenheit des Bromwasserstoffs und somit des Vinylbromürs. Nachdem die Entstehung des Crotonaldehyds durch Oxydation zu Crotonsäure von neuem constatirt war, haben die Autoren

[1]) Es ist dabei noch besonders hervorzuheben, dass die Autoren angeben, es sei ihnen niemals gelungen, die gesammte Menge des angewandten Acetylens mit Schwefelsäure zu verbinden. Der grösste Theil des Kohlenwasserstoffs blieb selbst nach langem Schütteln unangegriffen.

mit aus Acetaldehyd vermittelst Zinkchlorid dargestellten Crotonaldehyds einige Experimente ausgeführt, welche ihnen Beweise für die Identität dieser Verbindung mit dem Vinylalkohol von Berthelot geliefert haben. Vor Allem hat sich die Fähigkeit des Crotonaldehyds sich mit Essigsäure zu verbinden herausgestellt. 1 Theil Crotonaldehyd wurde mit 2 Th. Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° 100 Stunden lang erhitzt, und die Menge der nach dieser Operation zurückgebliebenen freien Säure bestimmt. Das Experiment lehrte, dass die Menge der verschwundenen Säure in Beziehung zu derjenigen Quantität derselben, welche erforderlich ist, eine dem Crotonaldehyd gleiche Gewichtsmenge Vinylalkohols zu ätherificiren, gleich 9.08 pCt., also gerade dieselbe, wie die, welche von Berthelot (ca. 10 pCt.) gefunden war. Wird der Crotonaldehyd mit Essigsäure 10 Stunden lang auf 200° oder auf 150° erhitzt, so entsteht eine ätherische, aromatische, an Benzoëäther erinnernd riechende Flüssigkeit. Ein mit denselben Eigenschaften ausgestattetes Produkt erhielt aber Berthelot, als er die unter dem Einflusse von Schwefelsäure auf Acetylen erlangte Verbindung in gleicher Weise behandelt hatte. Endlich haben Lagermark und Eltekoff beobachtet, dass beim Verdunstenlassen des Crotonaldehyds auf einem Uhrglase keine Krystalle zurückbleiben. Er verhält sich hierbei also in ganz derselben Weise, wie nach Berthelot's Angaben der sogenannte Vinylalkohol. Ein zehnstündiges Erhitzen des Crotonaldehyds auf 130° in zugeschmolzener Röhre mit Essigsäureanhydrid hat den Autoren ein dickflüssiges, aromatisch riechendes Liquidum geliefert, welches unter gewöhnlichem Drucke bei 205—210° unzersetzt destillirte, bei 14° das spec. Gewicht 1.05 und die Zusammensetzung $C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ hatte. Die angeführten Thatsachen heben wohl jeden Zweifel an der Identität des Crotonaldehyds mit dem Vinylalkohol von Berthelot.

Von Hrn. G. Gustavson „über Verbindungen des Cymols mit Aluminiumbromid und Aluminiumchlorid.“ Während Benzol und Toluol mit Al_2Br_6 und Al_2Cl_6 Verbindungen liefern, in welchen auf je 1 Molekül der Aluminiumhaloidverbindungen 6 Moleküle der betreffenden Kohlenwasserstoffe enthalten sind, sind die entsprechenden Cymolverbindungen nach den Formeln

$$Al_2Br_6 . 3(C_{10}H_{14}) \text{ und } Al_2Cl_6 . 3(C_{10}H_{14})$$

zusammengesetzt. Diese Verbindungen entstehen, wie die schon früher beschriebenen, beim Einleiten von Haloidwasserstoffsäuren in Lösungen von Al_2Br_6 oder Al_2Cl_6 in Cymol und stellen durchsichtige, ziemlich schwer bewegliche, rothbraune Flüssigkeiten dar. Die erstere hat bei 0° das spec. Gewicht 1.493, bei 16° 1.477, wird durch Wasser zersetzt, reagirt sehr energisch mit Brom und liefert dabei Pentabromtoluol und Isopropylbromür. Das spec. Gewicht der entsprechenden Aluminiumchloridverbindung ist bei 0° 1.139 und bei 18° 1.127.

Auch sie ist durch Wasser zersetzbar und reagirt energisch mit Brom und Chlor.

Von Hrn. A. Potilitzin eine vorläufige Mittheilung „über Einwirkung des Sauerstoffs auf Haloidsalze und über Verdrängung von Brom durch Chlor aus wasserfreien Metallbromiden.“ Die Einwirkung des Chlors verläuft unter diesen Bedingungen in anderer Weise, als in Gegenwart von Wasser, oder krystallwasserhaltiger Salze. Auf wasserfreie Metallbromide wirkt trocknes Chlorgas langsam und bis zu einer gewissen Grenze ein, wobei die letztere von der Temperatur abhängig ist. Die Einwirkung des Chlors auf Bromkalium, Quecksilberbromid und Bromsilber beginnt bei gewöhnlicher Temperatur, aber nicht augenblicklich; Bromnatrium wird unter diesen Bedingungen erst nach 24 Stunden und zwar sehr spärlich angegriffen, während die Substitution von Brom durch Chlor in Barium- und Strontiumbromid erst gegen 100^0 stattfindet. Die Anwesenheit geringster Spuren von Feuchtigkeit erleichtert die Einwirkung bereits sehr wesentlich. Die Experimente wurden in zugeschmolzenen Röhren bei Chlorüberschuss ausgeführt. Weiter wurde gefunden, dass Sauerstoff fähig ist, die Haloide aus ihren Verbindungen mit Metallen und zwar mit verschiedener Leichtigkeit zu verdrängen. So gelingt es beim stunden-, oder anderthalbstunden langen Erhitzen von Kalium- und Natriumbromid und Barium- und Strontiumchlorid in Platinschiffchen in trocknem Sauerstoffstrome nur Spuren der Haloide zu verdrängen. Mit Chlorcalcium, Bromcalcium, Brombarium und Bromstrontium verläuft die Reaction bedeutend leichter, besonders mit Bromcalcium. Auf diese Verbindung wirkt der Sauerstoff bei 300^0 schon während einiger Minuten merklich ein. Ueberhaupt ist die Leichtigkeit, mit der Sauerstoff Brom in Metallbromiden der Calciumgruppe substituirt umgekehrt proportional den Atomgewichten dieser Elemente. Gleichfalls ziemlich leicht verdrängt Sauerstoff die Haloide aus $CdCl_2$, $PbCl_2$, $CdBr_2$ und $PbBr_2$. Gegenwärtig ist Hr. Potilitzin mit Bestimmungen der Mengenverhältnisse der an der Reaction betheiligten Substanzen und der Ermittelung der Reactionsbedingungen beschäftigt. Dieses ist in der Beziehung wichtig, dass die oben erwähnten Erscheinungen von dem Standpunkte des thermochemischen Princips aus betrachtet, nach welchem jede Reaction, welche ohne Betheiligung einer äusseren Energie vor sich geht, nach der Richtung verläuft, in welcher Verbindungen producirt werden, bei deren Entstehen am meisten Wärme frei wird, schwer oder gar vollkommen unbegreiflich erscheinen.

Von Hrn. W. Luginin „über den Einfluss der Substitution auf Wärmetönungen bei der Salzbildung.“ Die vom Autor ausgeführten Experimente haben ihm folgende Resultate geliefert.

Anilin und Paratoluidin sind weit schwächere Basen, als Ammoniak. Anilin entwickelt bei der Verbindung mit Salzsäure (alles gelöst) 7.44 Cal. Der Eintritt von Chlor in das Anilinmolekül drückt die Quantität der bei der Verbindung mit Salzsäure freiwerdenden Wärme herab. Paranitroanilin entwickelt beim Verbinden mit Chlorwasserstoff beträchtlich weniger Wärme, als die Chloraniline (alles gelöst). Bei der Einwirkung der Monochlor- und Trichloressigsäure auf Na_2O (alles gelöst) wird mehr Wärme frei, als es bei der Essigsäure der Fall ist und von diesen beiden entwickelt die Monochloressigsäure etwas mehr, als die Trichloressigsäure. Amidoessigsäure verbindet sich mit Na_2O (2.9 Cal.) und Salzsäure (0.98 Cal.) unter unbeträchtlicher Wärmeentwicklung. Dasselbe Verhalten zeigt Alanin. Nitrobenzoësäure entwickelt mehr Wärme als Benzoësäure nur dann, wenn die reagirenden Verbindungen von Wasser getrennt betrachtet werden; in gelöstem Zustande ist der Einfluss der Nitrogruppe wenig merklich. Aehnliches wird auch bei der Trichloressigsäure wahrgenommen, obwohl dieselbe auch in gelöstem Zustande mehr Wärme, als Essigsäure entbindet, wird der Unterschied beträchtlich grösser, wenn die Substanzen von Wasser getrennt behandelt werden. Die Einführung der Gruppe NH_2 in das Molekül der Benzoësäure drückt die beim Verbinden mit Na_2O freiwerdende Wärmemenge beträchtlich herab, aber nicht in dem Maasse, als in der fetten Reihe (von 13,5 Cal. bis auf 9,6 Cal.). Beim Zusammentreffen mit Chlorwasserstoff entwickelt die Amidobenzoësäure (alles gelöst) 2.75 Cal. Der Eintritt der Nitrogruppe in das Phenolmolekül vergrössert die bei der Einwirkung auf Na_2O freiwerdende Wärmemenge proportional der Anzahl der ausgeführten Substitutionen. In dieser Hinsicht übt die Einführung von NO_2 denselben Effect aus wie die von 2 Atomen Chlor (alles gelöst). In ähnlicher Weise verhält sich die Nitrogruppe auch in dem Anilin und seinen Homologen. Endlich hat Hr. Luginin beobachtet, dass die Wärmemengen, welche bei der Einwirkung der drei isomeren Nitrophenole auf Na_2O entwickelt werden, einander zwar sehr nahe stehen, aber nicht gleich sind. Dasselbe Verhalten zeigen die drei isomeren Monochloraniline.

184. G. Wagner, aus St. Petersburg, 1./13. April.

Sitzung der russischen phisico-chemischen Gesellschaft am 1./13. Februar 1879.

Hr. Schalfeeff berichtet „über Melissinsäure". Der Autor hat sich überzeugt, dass weder Melissin, noch Melissinsäure einheitliche, chemische Verbindungen sind. Die Krystallisationsversuche des Me-

lissins aus Aether haben dargethan, dass die fragliche Substanz in mehrere andere, deren Schmelzpunkte von 83—84° bis 87—88° schwanken, zerfällt. Die auf gleiche Weise behandelte Melissinsäure lieferte eine Reihe von Verbindungen, die von 85° bis 91° schmolzen. Dabei hat es sich herausgestellt, dass einige Verbindungen, wie aus den Krystallformen und Schmelzpunkten geschlossen werden kann, die Melissinsäure mit der Cerotinsäure gemein hat. Die bisher erlangten Resultate haben den Autor von der chemischen Individualität der einzelnen, von ihm abgeschiedenen Bestandtheile der Melissinsäure nicht überzeugen können und deshalb hat er auch noch nicht versucht ihre Zusammensetzungen zu ermitteln. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Hr. A. Potilitzin giebt eine Fortsetzung seiner Untersuchung der „Einwirkung des Chlors auf einige wasserfreie Metallbromide". Wie bereits mitgetheilt wurde, wirkt Chlor auf Natriumbromid, Kaliumbromid und Silberbromid schon bei gewöhnlicher Temperatur (20°) ein; die Substitution geht jedoch nicht bis zum Ende, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze. So wurden z. B. nach 36 Stunden in Natriumbromid durch überschüssiges Chlor in zugeschmolzener Röhre bei 20° 5.48 pCt. Brom substituirt und nach 120 Stunden, wobei Chlor in äquivalenter Menge genommen war 4.99 pCt.; im Mittel also 5.24 pCt. Aus Kaliumbromid wurden durch überschüssiges Chlor nach 40 Stunden 8.60 pCt., nach 48 Stunden 9.58 pCt., nach 34 Tagen 10.42 pCt. und durch eine äquivalente Menge Chlor nach 144 Stunden 8.07 pCt., im Mittel also 8.75 pCt. Brom verdrängt. In Silberbromid wurden durch überschüssiges Chlor in etwa 24 Stunden 75.37 pCt. Brom substituirt. Auf wasserfreies Bariumbromid wirkt Chlor nur gegen 100° ein; nach 3½ Stunden wurden bei dieser Temperatur 6.45 pCt. Brom verdrängt.

Alsdan hat Hr. Potilitzin noch „die Einwirkung des Selens auf Metallsulfide" studirt. In Anbetracht der Gesetzmässigkeit, welche der Autor bei dem Studium der Einwirkung des Broms auf Metallchloride bei hoher Temperatur beobachtet hat (diese Ber. IX, 1025), erschien es interessant, die Substitutionserscheinungen bei den zweiatomigen Elementen kennen zu lernen. In dieser Absicht wurden mehrere Versuche bezüglich der Einwirkung des Selens auf Metallsulfide angestellt. Die Neigung vieler Metalle jedoch Polysulfide und Polyseenide zu bilden und die Schwierigkeiten, welche das Arbeiten bei einer so hohen Temperatur bot, die erforderlich ist um das Selen in zugeschmolzenen Röhren im dampfförmigen Zustande zu erhalten, erlaubten nicht die Versuche weiter zu führen. Bei der Einwirkung äquivalenter Mengen von Selen auf Cu_2S, Ag_2S und PbS bei circa 600—700° wurden folgende Resultate erhalten. Aus Ag_2S wurden 66.21 pCt., 68.80 und 68.66 pCt., aus Cu_2S 48.01 pCt., aus

PbS 65.72 und 55.51 pCt. Schwefel verdrängt. Der Einfluss der Atomgewichtsgrösse giebt sich übrigens auch in diesen wenigen Experimenten kund.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff theilen „über die Oxydation des Bromnaphtalins" mit. Als Hauptprodukt tritt Phtalsäure auf. Ausserdem entsteht noch eine bromhaltige, harzartige Substanz und eine bromhaltige Säure (Bromphtalsäure?).

Hr. N. Sokoloff verliest eine Abhandlung, welche die „Darstellungsweise und Explosionsbedingungen des Nitromannits" bespricht. Als die beste Darstellungsweise des Nitromannits, welche das Verarbeiten grosser Quantitäten Mannit (400 g) auf einmal gestattet und fast theoretische Ausbeute liefert, empfiehlt der Autor die folgende Variation der von Stenhouse zur Herstellung des Nitroerythrits benutzten. Zu 1 Gewichtstheil in einem Porzellanmörser zerriebenen Nitromannits werden nach und nach 5 Gewichtstheile abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) gegeben. Alsdann ist die erhaltene Lösung in ein gut mit Schnee abgekühltes Gefäss zu giessen und sind zu derselben unter Umrühren 10 Gewichtstheile käuflicher Schwefelsäure hinzufügen. Kühlt man das Gefäss während der Operation nicht sorgfältig genug ab, so wird ein Theil des Produkts unter Entweichen von Stickoxyd oxydirt. Sofort nach dem Hinzusetzen der Schwefelsäure beginnt eine weisse, käsige Masse sich abzuscheiden, bis endlich die Lösung erstarrt. Der erhaltene Brei wird auf einen mit Asbest versehenen Trichter geworfen und vermittelst der Luftpumpe filtrirt. Den Rückstand zerreibt man in einem Porzellanmörser mit immer neuen Mengen Wasser bis zur schwach sauren Reaction. Um den Nitromannit von den letzten Spuren Säure zu befreien ist ein Waschen mit heisser Sodalösung erforderlich. Das auf diese Weise hergestellte und getrocknete Präparat erleidet beim Aufbewahren eine Zersetzung, es beginnt nach einiger Zeit sauer zu reagiren. Durch wiederholtes Umkrystalliren aus Alkohol wird Nitromannit vollkommen rein in langen, weissen Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 112—113°, zersetzt sich darüber hinauf erhitzt und erstarrt bei 93°. Das spec. Gewicht der krystallisirten Verbindung ist bei 0° = 1.604, der geschmolzenen (nach drei verschiedenen Bestimmungen) bei derselben Temperatur = 1.446; 1.503 und 1.537 gefunden worden. Diese Verschiedenheit hängt nach der Angabe des Autors von den Abkühlungsbedingungen der geschmolzenen Verbindung ab. In reinem Zustande lässt sich der Nitromannit unverändert aufbewahren. Beim Zusammentreffen mit einem glühenden Drahte oder mit der Gasflamme findet nur ein Schmelzen, aber keine Verbrennung statt. Wird die Verbindung auf glühende Kohlen geworfen, so erfolgt, nachdem die Masse geschmolzen, eine Verpuffung. Der Nitromannit lässt sich gut pressen und in einem Porzellanmörser ohne Gefahr zerreiben.

In gepresstem Zustande lässt er sich schneiden und sägen. Von einem Hammerschlage getroffen, explodirt die Verbindung viel stärker als Knallquecksilber. Die Explosion des Nitromannits erfolgt auch, wie bereits in einer früheren Correspondenz erwähnt worden ist, unter dem Einflusse verschiedener, explodirbarer Stoffe, wie Knallquecksilber und dergleichen. Gepresster Nitromannit detonirt in Metallkapseln unter dem Einflusse der Explosion des Knallquecksilbers und dergleichen Stoffe nur dann, wenn eine gewisse Quantität pulverförmigen Nitromannits zugegen ist. Frei liegender, in Kapseln nicht eingeschlossener Nitromannit detonirt nur unter dem Einflusse des explodirenden Diazobenzolnitrats. Aus diesen Experimenten zieht Hr. Sokoloff den Schluss, dass die Explosion des Nitromannits durch einen bestimmten Ton hervorgerufen wird.

---

185. E. Baumann: Bericht über physiologische Chemie.

(Zeitschrift für physiologische Chemie von F. Hoppe-Seyler.)

E. Tauber. Beiträge zur Kenntniss über das Verhalten des Phenols im thierischen Organismus. Bd. 2, S. 366. Verfasser bestimmte die Mengen von Phenol, welche nach dessen Eingabe aus dem Harn von Hunden, durch Destillation desselben mit Salzsäure, wieder gewonnen werden können. Nach täglichen Dosen von 0.24 g Phenol wurden 53.8 pCt. desselben auf diese Weise nicht wiedergefunden. Nach Eingabe von 0.12 g Phenol verschwanden 68.7 pCt., nach Dosen von 0.48 g pro die wurden 45.1 pCt. der eingegebenen Menge aus dem Harn nicht wieder erhalten. Nach 0.06 g Phenol gingen nur Spuren desselben (als Aetherschwefelsäure) in den Harn über.

Ein Uebergang des verschwundenen Phenols in Oxalsäure liess sich nicht constatiren und Verfasser schliesst, dass dasselbe zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden sei.

A. Takácz. Beitrag zur Lehre von der Oxydation im Organismus. Bd. 2, S. 372. Verfasser sucht die Frage zu entscheiden, ob die Umwandlungsprocesse in den Geweben auch dann fortdauern, wenn aller Sauerstoff aus dem Blute entfernt ist. Durch anderweitige Beobachtungen ist festgestellt, dass die Oxydation in den thierischen Organen eine Zeit lang nach dem Tode fortdauert. Damit steht in Einklang das Ergebniss einer ersten Versuchsreihe, in welcher Bestimmungen ausgeführt werden von Glykogen, Zucker, Milchsäure und Fettsäuren in den Muskeln der Hinterläufe eines Kaninchens. Der eine Hinterlauf wurde unmittelbar nach Unterbindung der Art. crur. amputirt und untersucht; er zeigte einen grösseren Ge-

halt an den genannten Stoffen als der andere, welcher erst 15 Minuten nach dem Tode des Thieres abgetrennt wurde.

In einer zweiten Versuchsreihe wird das Thier, nachdem das eine Bein amputirt ist, sofort mit Schwefelwasserstoff vergiftet, in der Voraussetzung, dass dadurch aller Sauerstoff in kürzester Zeit aus dem Blute entfernt wird. Der Tod des Thieres trat innerhalb 25 — 30 Secunden ein. Das zweite Bein wurde 10 Minuten nach dem Tode abgetrennt. Die Untersuchung der Muskeln der beiden Hinterläufe ergab bei dieser Versuchsanordnung eine sehr nahe Uebereinstimmung ihres Gehaltes an Glykogen, Zucker, Milchsäure und Fettsäure. Aus diesen durch Controlversuche gestützten Experimenten schliesst der Verfasser, dass die Entziehung des Sauerstoffs im Blute die chemischen Processe in den Muskeln (Zersetzung des Glykogens u. s. w.) aufhebt.

Das Glykogen nimmt in den Muskeln nach dem Tode rasch ab und ist schon nach 30 Minuten verschwunden; dagegen ist in den Muskeln von Thieren, die mit Schwefelwasserstoff vergiftet sind, der Glykogengehalt nach 30 Minuten noch nicht vermindert.

Zum Schlusse bespricht Verfasser die Entwickelung unserer heutigen Ansichten über den Ort der Oxydationsprocesse im Thierkörper.

E. Salkowski. Ueber das Verhalten des Salmiaks im Organismus und die Chlorbestimmung im Harn. Bd. 2, S. 386. Verfasser legt eine ausführliche Kritik an eine Arbeit von Feder (Zeitschr. f. Biolog., Bd. 13, S. 256 und Bd. 14, S. 161), welcher auf Grund derselben zu dem Schlusse gelangt war, dass der gesammte, einem Hunde verabreichte Salmiak unverändert wieder ausgeschieden wurde, während Verfasser aus seinen und Feders Versuchen schliesst, dass ein Theil des Stickstoffs von dem verfütterten Salmiak auch beim Hunde in Form von Harnstoff ausgeschieden wird. Am Schlusse theilt Verfasser Versuche mit, welche zeigen, dass die Bestimmung des Chlors im Hundeharn und überhaupt im Harn, welcher erhebliche Mengen Ammoniaksalze enthält, nach der Methode von Neubauer (Eindampfen und Veraschen mit Salpeter) zu niedere Werthe giebt; der Fehler wird vermieden, wenn vor dem Eindampfen auf 10 ccm Harn etwa 1 g kohlensaures Natron zugesetzt wird.

Musculus und v. Mering. Ueber die Umwandlung von Stärke und Glykogen durch Diastas, Speichel, Pankreas und Leberferment. Bd. 2, S. 403. Dubrunfaut und einige Jahrzehnte später O. Sullivan haben die Beobachtung gemacht, dass bei der Saccharification von Stärke durch Diastas nicht Traubenzucker, sondern Maltose entsteht, welche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergeführt wird. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke entsteht gleichfalls Maltose als Uebergangsprodukt.

Die krystallisirte Maltose ist in Alkohol schwieriger löslich als Traubenzucker; 100 Theile derselben reduciren ebensoviel Kupferoxyd in alkalischer Lösung wie 66—67 Theile Traubenzucker. Ihre Zusammensetzung ist: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, ihr specifisches Drehungsvermögen = + 149°. Die Maltose wird rein erhalten, wenn man die durch Einwirkung von Diastas auf Stärke gewonnene Lösung zum Syrup verdampft und mit Alkohol aufnimmt; aus der alkoholischen Lösung wird durch Aether die Maltose gefällt.

Im Gegensatze zu einer Angabe von Nasse (Pflüger's Arch. Bd. 14) fanden die Verfasser, dass die Produkte der Einwirkung von Speichel und Diastas auf Stärke nicht verschieden sind; sondern in beiden Fällen Maltose (ca. 70 pCt.), geringe Mengen Traubenzucker (ca. 1 pCt.) und Achroodextrin, welches alkalische Kupferlösung reducirt, gebildet werden; in derselben Weise wirkt auch das pankreatische Ferment auf Stärke. Speichel und Diastas bilden aus Glykogen die gleichen Produkte wie aus Stärke. In der todtenstarren Leber erfährt das Glykogen eine ähnliche Umwandlung, neben reichlicheren Mengen von Traubenzucker konnte auch hier Maltose sicher nachgewiesen werden.

Das Glykogen, welches nach Fütterung mit Kohlehydraten aus der Leber gewonnen wird, stimmt nicht nur in seinen Reactionen mit dem nach Eiweissfütterung gewonnenen Glykogen, wie v. Mering früher (Pflüger's Arch. Bd. 14) zeigte, überein, sondern beide geben auch mit Speichel dieselben Produkte. Es ergiebt sich daraus, dass entgegen der Annahme von Seegen und Schtscherbakoff, (diese Ber. III, 200) im Thierkörper immer nur ein und dasselbe Glykogen sich findet.

E. Salkowski. Zur Kenntniss der Pankreasverdauung. Bd. 2, S. 420. Verfasser hatte beobachtet, dass bei der Destillation von menschlichem Harn eine Substanz übergeht, deren Lösung mit Salpetersäure rosa bis purpurroth gefärbt wird (Pflüger's Arch. 2, S. 364 und 16, S. 309) und hat jetzt festgestellt, dass ein Körper, welcher diese Reaction zeigt, auch bei der Fäulniss von Eiweiss mit Pankreas nach 14 Stunden auftritt. Auch im Dünndarminhalt und in den Faeces findet sich diese Substanz.

Bei der Fäulniss von getrocknetem Muskelfleisch und von Hornsubstanz erhielt Verfasser eine gut krystallisirende, in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether lösliche Säure, Schmelzpunkt 76°. Dieselbe wurde durch H. Salkowski als Alphatoluylsäure erkannt. Bei der Fäulniss von Hornsubstanz wurde ausserdem das Auftreten grosser Mengen von Phenol (1.3 pCt. der angewandten Substanz) beobachtet.

F. Hoppe-Seyler. Einfacher Versuch zur Demonstration der Sauerstoffausscheidung durch Pflanzen im

Sonnenlichte. Bd. 2, S. 425. Eine Glasröhre von 1.5 — 2 cm Weite, in welche ein Stück Wasserpest (*Elodea canadensis*) eingesetzt ist, wird mit Wasser, welchem ein wenig faules Blut zugesetzt ist, möglichst angefüllt und zugeschmolzen. Ist die Verdünnung des Blutes richtig gewählt, so erkennt man mit dem Spectroskop die beiden bekannten Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Lässt man die Röhre bei Zimmertemperatur liegen, so ist bald der ganze in derselben vorhandene Sauerstoff durch das faulende Blut und durch die lebende Pflanze verzehrt, und die beiden Absorptionsstreifen verschwinden, während das Band des Hämoglobins auftritt. Hält man nun das Rohr in das directe Sonnenlicht, so kommen in Folge der nun eintretenden Sauerstoffentwickelung durch die Pflanze in kurzer Zeit die Bänder des Oxyhämoglobins wieder zum Vorschein.

In den ersten 8 Tagen nach dem Zuschmelzen kann dieser Wechsel in den Spectralerscheinungen beliebig oft wiederholt werden, später wird die Umwandlung im Lichte immer langsamer. Durch die beschriebene Versuchsanordnung lässt sich auch nachweisen, dass die lebende Pflanze keine Spur von Kohlenoxyd entwickelt.

F. Hoppe-Seyler. Ueber Lecithin und Nuclein in der Bierhefe. Bd. 2, S. 427. Verfasser widerlegt die Angaben von O. Löw (Liebig's Ann. Bd. 193, S. 322), welcher in der Bierhefe Nuclein und Lecithin nicht hatte nachweisen können. Lecithin findet sich nach Hoppe-Seyler in allen bis jetzt darauf untersuchten Organismen. Circa 81 g lufttrockener Presshefe gaben 1.819 g in Aether löslicher Stoffe; unter diesen befand sich neben 0.439 g Cholesterin 0.2545 g Lecithin.

G. Hüfner, Ueber die Bestimmung des Hämoglobin- und Sauerstoffgehaltes im Blute. Bd. 3, S. 1. In ein und derselben Blutmenge kann sowohl das Hämoglobin als auch das Oxyhämoglobin und damit auch der Sauerstoffgehalt des Blutes auf spectrophotometrischem Wege bestimmt werden. Es ist zu diesem Zwecke erforderlich die als „Absorptionsverhältniss" bezeichneten optischen Constanten der beiden Farbstoffe (Hämoglobin und Oxyhämoglobin) ein für allemale festzustellen; sind diese bekannt, so lässt sich mit ihrer Hülfe und den in den bezüglichen Spectralregionen gemessenen Extinctionscoëfficienten irgend einer beliebigen unzersetzten Blutlösung der Gehalt derselben an Hämoglobin und Oxyhämoglobin berechnen.

Der Verfasser theilt eine Anzahl solcher Bestimmungen mit, die, unter den erforderlichen Vorsichtsmassregeln, mittelst des vom Verfasser beschriebenen Spectrophotometers (Journ. für prakt. Chem. N. F. 16, S. 290) ausgeführt sind.

P. Giacosa. Ueber die Gährung der Oxybaldriansäure. Bd. 3, S. 52. Verfasser erhielt bei der Gährung von oxybaldrian-

saurem Kalk mit faulem Fibrin nach 3 Monaten neben kohlensaurem Kalk eine Säure, deren Barytsalz nicht gut krystallisirt, und 48.8 pCt. Ba ergab. Dieselbe ist wahrscheinlich ein Gemenge von Buttersäure und Baldriansäure.

P. Giacosa. Ueber die Wirkung des Amylnitrits auf das Blut. Bd. 3, S. 54. Jolyet und Regnard (Gaz. méd. Paris 1876, S. 340) hatten beobachtet, dass das Blut nach Einathmung von Amylnitrit dunkel missfarben wird; gleichzeilig zeigte die spectroskopische Untersuchung, dass die zwei Oxyhämoglobinstreifen viel schwächer geworden waren, während im Roth des Spectrums ein deutlich schwarzer Streif auftrat. Verfasser zeigt, dass diese Veränderung des Blutes auf einer Bildung von Methämoglobin beruht, das durch Behandlung mit Schwefelammon und Schütteln mit Luft wieder in Oxyhämoglobin zurück verwandelt wird.

Wird salpetrigsaures Natron Thieren in das Blut injicirt, so wird das letztere ebenso verändert wie nach Einathmung von Amylnitrit; in gleicher Weise aber noch heftiger wirkt eingeathmetes Stickstoffdioxyd.

A. Kossel. Ueber die chemische Zusammensetzung der Peptone. Bd. 3, S. 58. Verfasser hat den Kohlenstoffgehalt von Fibrinpepton (48.9 pCt.) niedriger als Maly und Henninger (51.4 pCt.) gefunden und erklärt diese Differenz durch die Annahme, dass das Pepsin auf die anfangs entstandenen Produkte weiter einwirke, und dass die Zusammensetzung der Verdauungsprodukte von der Stärke der Pepsinwirkung abhängt. Ferner weist Verfasser die von Herth (Zeitschr. f. physiol. Chem. 1, S. 277) gegen seine früheren Untersuchungen gemachten Einwände zurück.

G. Bunge. Ueber das Verhalten der Kalisalze im Blute. Bd. 3, S. 63. Aus früheren Untersuchungen hatte Verfasser geschlossen, dass ein Theil der Kalisalze, wenn diese in grösserer Menge ins Blut gelangen, von den Blutkörperchen gebunden werden, um später allmälig wieder der Zwischenflüssigkeit zurückgegeben und ausgeschieden zu werden. Um festzustellen, ob dem Blute auch ausserhalb des Thierkörpers zugesetzte Kalisalze (phosphorsaures Kali) ganz oder theilweise von den Körperchen aufgenommen werden oder in der Zwischenflüssigkeit verbleiben, wurde frisch defibrinirtes Blut mit einer Lösung von Kalisalzen versetzt. Nach 23 Stunden wurde durch sorgfältige Analysen (siehe Original) die Zusammensetzung einerseits des Blutes, andererseits des von den Körperchen getrennten Serums ermittelt. Es zeigte sich, dass unter den angegebenen Verhältnissen kein Kali aus der Zwischenflüssigkeit in die Blutkörperchen aufgenommen worden war, und dass die Blutkörperchen in dem mit Kaliumphosphat versetzten Blute ihre ursprüngliche Zusammensetzung fast unverändert bewahrt hatten.

W. Schröder. Ueber die Stickstoffbestimmung im Harne. Bd. 3, S. 70. Verfasser weist durch vergleichende Bestimmungen nach, dass die Stickstoffwerthe, welche man für Harn erhält, der unter Säurezusatz im Vacuum zur Trockene gebracht war, übereinstimmen mit den Zahlen, welche sich ergeben, wenn derselbe Harn unter Säurezusatz auf dem Wasserbade bei 100° eingedampft wurde. Die Bestimmungen sind nach der Will-Varrentrapp'schen Methode unter Beobachtung der von Makris (Lieb. Ann. 184, S. 371) angegebenen Vorsichtsmassregeln ausgeführt.

Die Stickstoffbestimmung im Harn nach der Methode von Seegen (Natronkalk wird in einem kleinen Ballon von schwerschmelzbarem Glas mit dem zu untersuchenden Harn imprägnirt und geglüht; das entwickelte Ammoniak wird in vorgelegter Säure aufgefangen, Ref.) giebt etwas zu kleine Werthe für den Stickstoff. Der Unterschied beträgt 0.02 bis 0.16 im Procentgehalt des Harns an Stickstoff.

E. Salkowski. Ueber die Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrat. Bd. 3, S. 79. Mischt man Lösungen von 1 Mol. Traubenzucker, 5 Mol. Kupfersulfat und 11 Mol. Natriumhydroxyd, so dass die Gesammtmischung nicht unter 0.5—1 pCt. Zucker enthält und filtrirt vom Niederschlage ab, so ist die Lösung zuckerfrei. Verf. hält gegenüber den Einwendungen von W. Müller und Hagen (Pflügers Arch. 17, S. 568) aufrecht, dass der Niederschlag den Zucker in chemischer Bindung enthalte, und zeigt, dass dieser Niederschlag in überschüssiger Natronlauge vollkommen löslich ist, während W. Müller und Hagen angeben, dass 1 Mol. Traubenzucker bei Gegenwart von überschüssigem Alkali höchstens 3.5 Mol. Kupfersulfat in Lösung erhalten könne.

E. Herter. Ueber die Spannung des Sauerstoffs im arteriellen Blute. Bd. 3, S. 98. Holmgren und Strassburg hatten die Spannung des Sauerstoffs im artiellen Blute im Mittel zu 2.6 resp. 3.9 pCt. einer Atmosphäre gefunden. Diese Werthe sind viel zu niedrig; nach Beobachtungen des Verfassers, die unter günstigeren Bedingungen als die der genannten Autoren angestellt wurden, entspricht die Sauerstoffspannung des arteriellen Blutes unter normalen Verhältnissen einem Sauerstoffdruck von 78.7 mm Quecksilber und hält somit ungefähr der Hälfte des Sauerstoffpartiardrucks in der Atmosphäre das Gleichgewicht. Da diese Sauerstoffspannung über der zur Bildung von Oxyhämoglobin bei Bluttemperatur erforderlichen Druckhöhe liegt, so beweisen die Versuche von Herter auch, dass das arterielle Blut nur Oxyhämoglobin und kein Hämoglobin enthält.

O. Schmiedeberg. Ueber ein neues Kohlehydrat. Bd. 3, S. 112. In der Meerzwiebel (*Urginea Scilla* Steinh.) findet sich in reichlicher Menge ein dem Achroodextrin äusserlich sehr ähnliches Kohlehydrat, welches indess die Ebene des polarisirten Lichtes stark

nach links dreht, und beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zum grösseren Theil in Lävulose übergeht. Verfasser bezeichnet diese neue Substanz als Sinistrin. Zur Darstellung des Sinistrins wird gepulverte Meerzwiebel zu einem dünnen Brei angerührt und mit Bleiessig versetzt, so lange ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat wird entbleit und mit Kalkhydrat im Ueberschuss versetzt, welcher das Sinistrin fällt. Der abfiltrirte Sinistrinkalk wird durch Kohlensäure zerlegt; der nach Abfiltriren der vorher erwärmten Flüssigkeit noch in Lösung gebliebene Kalk wird durch vorsichtigen Zusatz von Oxalsäure gefällt; das Filtrat wird mit Thierkohle möglichst entfärbt, bei 40—50° mässig eingedunstet und zur Ausfällung des Sinistrins mit Alkohol versetzt.

Das reine Sinistrin, $C_6H_{10}O_5$, ist farblos, amorph und löst sich in Wasser in allen Verhältnissen; es hält Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali in Lösung ohne es zu reduciren; sein spec. Drehungsvermögen $(\alpha_D) = -41.4^{\circ}$. Speichel und Diastas sind ohne Wirkung auf das Sinistrin, dagegen wird es beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig in Zucker übergeführt; derselbe ist ein Gemenge von Lävulose und einer optisch inaktiven Zuckerart, die beide gleichmässig gährungsfähig sind, und auch Kupferoxyd in alkalischer Lösung in gleichem Maasse reduciren.

L. Brieger. Ueber die aromatischen Produkte der Fäulniss aus Eiweiss. Bd. 3, S. 134. Bei der Fäulniss von Eiweiss (Pferdeleber) mit Kloakenschlamm tritt die Bildung von „Phenol" schon nach 24 Stunden ein, welche bei der Pankreasfäulniss erst nach 5 — 6 Tagen beobachtet wird. Das bei der Fäulniss gebildete „Phenol" nimmt (bei Ausschluss der Verdunstung) in der faulenden Masse allmälig wieder ab.

Pferdeleber, welche mit dem doppelten Gewichte Wasser und etwas Pankreas 4 — 6 Tage bei 40° faulte, wobei die Reaction stets schwach alkalisch gehalten wurde, gab relativ reiche Ausbeute an Indol (ca. 0.12 pCt. kryst. Indol). Für den günstigen Verlauf der Indolbildung muss die Temperatur von ca. 40° möglichst eingehalten werden. Phenol entsteht reichlich, wenn auch langsamer, auch wenn die Fäulniss bei gewöhnlicher Temperatur verläuft. Die Bildung von Indol und Phenol findet bei der Fäulniss unter Ausschluss der Luft viel langsamer statt, als bei Luftzutritt. Bei länger andauernder Fäulniss werden nur Spuren von Indol gewonnen, dagegen tritt ein stinkendes, flüchtiges Oel auf, das im Thierkörper in Indican übergeht und demnach eine dem Indol verwandte Substanz zu sein scheint.

In den Excrementen von Pferden und Kühen finden sich Spuren von Phenol und Indol, dieselben konnten auch im unteren Theile des Rectums deutlich nachgewiesen werden, fehlten dagegen im ganzen übrigen Darminhalt. Da alle Bedingungen für die Bildung dieser Stoffe auch in den oberen Theilen des Darms gegeben sind, so ist

ihr Fehlen daselbst ohne Zweifel auf ihre leichte Resorbirbarkeit aus dem flüssigeren Darminhalte zu beziehen.

In den Pferdeexcrementen ist ziemlich reichlich eine fette, flüssige Säure, wahrscheinlich Capronsäure, enthalten. Aus den Excrementen von Kühen wurden nur niedrigere Fettsäuren erhalten.

E. Baumann und L. Brieger. Ueber die Entstehung von Kresolen bei der Fäulniss. Bd. 3, S. 149. Die Untersuchung einer grösseren Menge des bei der Fäulniss von Eiweiss gebildeten „Phenols" ergab, dass dasselbe vorwiegend aus Parakresol besteht. Das letztere wurde nachgewiesen durch die Bildung von Paroxybenzoësäure und durch Darstellung der Parakresolsulfosäure, deren Barytsalz durch überschüssiges Barytwasser gefällt wird. Letztere Eigenschaft der Parakresolsulfosäure ermöglicht deren Trennung von anderen Kresolsulfosäuren und von Paraphenolsulfosäure.

Neben dem Parakresol enthält das Phenolgemenge etwas Phenol ($C_6 H_6 O$), welches in Form von paraphenolsulfosaurem Kalium isolirt wurde, und wie es scheint Spuren von Orthokresol.

Die Bildung der Kresole bei der Eiweissfäulniss erklärt das Vorkommen der Aetherschwefelsäuren derselben im Harn und ist bis jetzt als einzige Quelle der Entstehung der letzteren im Thierkörper anzusehen.

E. Baumann und C. Preusse. Zur Kenntniss der Oxydationen und Synthesen im Thierkörper. Bd. 3, S. 156. Durch frühere Untersuchungen war bekannt, dass das Phenol im Thierkörper z. Th. in Phenolschwefelsäure übergeht; ausser dieser wurde das Auftreten eines eigenthümlichen Chromogens im Harn beobachtet und nach grösseren Dosen von Phenol die Bildung einer Substanz, welche beim Erwärmen mit Salzsäure in Phenol und einen noch unbekannten Körper gespalten wird. (Baumann, Pflügers Arch. 13, S. 291.)

Ein nicht unerheblicher Theil des Phenols geht im Thierkörper durch Oxydation in Hydrochinon über, das als Hydrochinonschwefelsäure ausgeschieden wird. Die Verfasser erhielten aus dem Harn eines Hundes, dem Phenoleinpinselungen auf die Haut gemacht wurden, innerhalb 6 Tagen mehr als 1 g reines Hydrochinon. Neben diesem scheint auch Brenzcatechin in Spuren gebildet zu werden; dasselbe konnte nur durch die Eisenreaction nachgewiesen werden.

Bildung von Hydrochinon im Thierkörper findet auch stets nach Eingabe von phenolschwefelsaurem Kali statt.

Nach stärkeren Phenolvergiftungen findet sich im Harne ausserdem eine Substanz, welche die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt. Solche linksdrehende Substanzen, deren Entstehung im Thierkörper auf synthetische Vorgänge zurückzuführen ist, treten im Harne regelmässig auf, nach Eingabe von zahlreichen aromatischen Substanzen, z. B. Nitrobenzol (v. Mering, Centralbl. med. Wissensch-

1875, No. 55), ferner nach Benzol und Brombenzolfütterung. Nach Eingabe von Orthonitrotoluol hat Jaffé eine linksdrehende und alkalische Kupferlösung reducirende Substanz, die Uronitrotoluolsäure, aus dem Harn rein dargestellt und untersucht (Zeitschr. physiol. Chem. Bd. 2, S. 47).

---

186. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

M. Schaffner und W. Helbig in Aussig haben, wie es scheint, ein lang gesuchtes Problem erfolgreich gelöst, indem sie die Plage des Sodafabrikanten, die lästigen Rückstände, wieder vollständig nutzbar machen.

Während nach den bisherigen Verfahren, die alle auf der Oxydation des Schwefelcalciums beruhen, nur die Hälfte Schwefel gewonnen wird und aller Kalk nebst der anderen Hälfte Schwefel als Sodarückstand zweiter Ordnung zurückbleibt, gewinnen Schaffner und Helbig allen Kalk und allen Schwefel in brauchbarer Form wieder.

Ihr Verfahren zur Darstellung von Schwefel aus Sodarückständen, Gyps, Schwerspath und schwefliger Säure unter gleichzeitiger Gewinnung der mit dem Schwefel verbundenen Erden als Carbonate (D. P. No. 4610, v. 20. Febr. 1878) basirt zunächst auf der bisher noch nicht in der Technik benutzten, von den Erfindern erkannten Anwendbarkeit des Chlormagnesiums zum Zersetzen des Schwefelcalciums nach der Formel:

$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S,$$

während der kohlensaure Kalk vom Chlormagnesium nicht zersetzt wird.

Das angewendete Chlormagnesium wird wiedergewonnen, indem der Rückstand von der Einwirkung des Chlormagnesiums auf Schwefelcalcium nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs, aus Magnesia, Chlorcalcium und den nicht in Reaction getretenen übrigen Bestandtheilen des Sodarückstandes bestehend, der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird, wodurch kohlensaurer Kalk und Chlormagnesium entstehen, nach der Formel:

$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3.$$

Statt Chlormagnesium allein kann man nur einen Theil davon nehmen und gleichzeitig oder abwechselnd Salzsäure mit einfliessen lassen, wodurch die ausgeschiedene Magnesia sofort wieder gelöst wird und von neuem ihre Wirkung ausübt.

Natürlich erhält man durch Carbonisation nur so viel kohlensauren Kalk wieder, als dem angewendeten Chlormagnesium entspricht.

Der Schwefelwasserstoff wird mittelst schwefliger Säure in Schwefel übergeführt nach der Gleichung:

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O.$$

Hierbei bilden sich aber nicht nur Schwefel und Wasser, sondern auch andere Verbindungen, wie Pentathionsäure u. s. w., und es wäre diese Reaction im Grossen nicht anwendbar, wenn die Erfinder nicht ein Mittel gefunden hätten, die Bildung der Pentathionsäure u. s. w. ganz zu verhüten, oder, wenn dieselbe entstanden, den Schwefel aus ihr herauszufällen. Dieses Mittel besteht in der Anwendung von Lösungen von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, in welchen der Schwefelwasserstoff und die schweflige Säure sich zersetzen. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels entspricht der Theorie. Ist ein Ueberschuss des einen oder anderen Gases vorhanden, so ist dies ohne Einfluss auf die Zersetzung, derselbe findet sich unverändert in der Flüssigkeit. Welche Function diese Chlorverbindungen bei der Reaction einnehmen, ist noch nicht festgestellt; doch steht soviel fest, dass auf den Gesamtschwefel, welcher vorhanden, etwa 1 Aequivalent Chlorcalcium oder Chlormagnesium erforderlich ist.

Die Zersetzung der Sodarückstände mit Chlormagnesium geschieht in der Wärme in grossen, eisernen, geschlossenen Behältern, die mit einem Rührwerk versehen sind. Es wird entweder der Sodarückstand nach und nach in die gesammte zur Füllung eines Entwicklers erforderliche Menge Chlormagnesium eingeführt oder man lässt das Chlormagnesium zum gesammten Sodarückstand fliessen oder beide Stoffe werden in äquivalenten Mengen gleichzeitig nach und nach in die Entwickler eingeführt. Ein Entweichen von Schwefelwasserstoff wird dadurch vermieden, dass in den Entwicklern und den Zersetzungsgefässen kein Druck entstehen kann, was durch Kamine, Ventilatoren, Pumpen u. s. w., die an geeigneten Punkten angebracht sind, leicht erreicht wird; ferner dass in den Schwefelwasserstoffzersetzern stets eine grössere Menge von schwefliger Säure vorräthig gehalten wird, als dem zuströmenden Schwefelwasserstoff aus den Entwicklern entspricht.

Die in den Sodarückständen vorhandene Kieselerde und Thonerde (Schlacken), die, wenn sie bei dem regenerirten Kalke verblieben, sich in kurzer Zeit darin so anreichern würden, dass derselbe zur Sodafabrikation ganz ungeeignet sein würde, werden durch Abschlämmen oder dadurch beseitigt, dass man die Zersetzungsrückstände durch ein feines Sieb passiren lässt. Die Regeneration des Chlormagnesiums und des Kalkes aus den von den Schlacken befreiten Zersetzungsrückständen erfolgt durch Einleiten von kohlensäurehaltiger Luft (Feuergasen u. s. w.) in dieselben.

Der von den Entwicklern kommende Schwefelwasserstoff wird mittelst mechanischer Vorrichtungen mit schwefliger Säure und einer wässrigen Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium in Bottichen oder Thürmen zusammengebracht. Bei den Thürmen ist die An-

ordnung so zu treffen, dass der Schwefelwasserstoff unten, die schweflige Säure etwas höher im Thurme eingeführt wird.

Die erforderliche schweflige Säure wird entweder aus Schwefelerzen oder Schwefel oder aus Schwefelwasserstoff erzeugt, oder irgend welchen, schweflige Säure enthaltenden Hüttengasen entnommen, und entweder direct in die Zersetzungsapparate geleitet, oder separat in einer Condensation, ähnlich den Salzsäurecondensationen, zu einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser oder einer Lösung in Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung verdichtet.

Dies Verfahren lässt sich ebenso gut wie auf Sodarückstände auf Gyps und Schwerspath nach deren vorheriger Reduction zu Schwefelcalcium bezw. Schwefelbarium, sowie auf die Verwerthung und Beseitigung der bei vielen Röstprocessen u. s. w. auftretenden und belästigenden schwefligen Säure anwenden.

Will. Stevens Squire in London. Apparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid (D. P. 4289, v. 3. März 1878.) Ein mit hohlen Ziegeln gefüllter Thurm wird erhitzt, indem durch ein bewegliches Gasleitungsrohr eingeführtes Gas mit Luft, die durch zwei andere Zuleitungsröhren kommt, im unteren Theile des Thurmes verbrennt. Sobald der Kammerinhalt rothglühend geworden ist, werden die Luftzuleitungsröhren abgeschlossen und die bewegliche Gasröhre emporgeschoben. Alsdann wird durch eine Röhre im oberen Theile der Kammer trockener Dampf eingeblasen, bis derselbe unten in der seitlichen Oeffnung, in welche vorher das Gasrohr ragte, erscheint. Darauf wird auch diese geschlossen. In den jetzt allein mit Dampf gefüllten Apparat wird durch 2 Röhren am oberen Ende mittelst eines comprimirten Gasgemisches von Sauerstoff und schwefliger Säure durch eine Platinbrause conc. Schwefelsäure eingeführt. Die Zersetzungsprodukte derselben vertreiben den Dampf und gelangen in den Condensirapparat, zunächst in einen horizontalen Kanal, der in einer Bleipfanne steht, in welcher die Wärme der Gase Schwefelsäure concentrirt und von schwefliger Säure befreit. Die Gase steigen im Innern eines kleinen mit Koks gefüllten Bleithurms hinan und gelangen in Kühlröhren. Das in diesen condensirte Wasser wird abgeleitet, nachdem demselben durch einen heissen Gasstrom die schweflige Säure entzogen ist und fliesst in eine Bleipfanne oberhalb des horizontalen Kanals. Die abgekühlten Gase werden nun vollends in einem Koksthurm durch herabfliessende Schwefelsäure getrocknet; letztere gelangt in die Bleipfanne des Eintrittskanals, um dort concentrirt zu werden und die schweflige Säure abzugeben. Das jetzt ganz trockene, reine Gasgemisch von Sauerstoff und schwefliger Säure kommt nun weiter in den Wiedervereinigungsapparat, in welchem es zwischen Ziegelsteinen einen langen Weg zurückzulegen hat. Auf Vorsprüngen befindlicher, platinirter Asbest bewirkt die Bildung des Schwefelsäureanhydrids. Der mit einem

Pyrometer versehene Apparat wird direct erwärmt. Die Anhydriddämpfe gelangen in einen Thurm, in dem sie von stärkster Schwefelsäure, welche übereinander stehende Schalen eigenthümlicher Form passirt, absorbirt wird.

Wenn die Temperatur der Zersetzungskammer so weit sinkt, dass die Zersetzung mangelhaft von statten geht, so wird die Operation unterbrochen, der Appraat wieder mit Dampf ausgespült und der Erwärmungsprocess wiederholt.

Clemens Winkler in Freiberg stellt höchst wirksame Contactsubstanzen her, indem er lockere Körper, wie Asbest, Schlackenwolle, Infusorienerde, Thon, ferner auch Cellulose, Schiessbaumwolle, Meerschwämme u. s. w. verplatinirt. Dies geschieht durch Tränken der Stoffe mit Platinchlorid und Reduction derselben mittelst ameisensauren Natriums. Auf feuerbeständige Stoffe schlägt Winkler auch Metalloxyde wie Chromoxyd (aus Ammoniumchromat), Kupferoxyd (aus ammoniakalischer Kupfercarbonatlösung), Manganoxyd u. s. w. in der Wärme nieder. Winkler vergleicht diese Imprägnirung der Ausfärbung einer Pflanzenfaser in einem Färbebade (D. P. 4566 v. 21. Sept. 1878).

Um die Anwendung von Kryolith zu vermeiden, stellt Josef Kempner in Görlitz Milchglas her, indem er Gemenge von Feldspath, Flussspath für sich oder auch noch mit Schwerspath der Mischung von Soda oder Potasche und Sand zusetzt (D. P. 4551 v. 4. Juli 1878). (Feldspath ist zu gleichem Zwecke von M. Hock schon früher angewendet worden.)

Leopold Löwenthal in London. Apparat zur Reinigung von Luft, um letztere für den Athmungsprocess wieder tauglich zu machen. (D. P. 4046 v. 11. Jan. 1878.) Die ausgeathmete Luft wird durch ein Rohr in eine Kammer des Apparates geleitet, in der sich mit Kalkwasser getränkte Tücher befinden. Die hier von ihrer Kohlensäure befreite Luft gelangt in eine mit Mischungen von Knochenkohle, Holzkohle und Koks gefüllte Abtheilung, wo sie noch nicht absorbirte organische Stoffe abgiebt und infolge des durch die Kohlensäureabgabe verminderten Druckes Sauerstoff, der in den Poren der Kohle absorbirt war, aufnimmt. Die so restaurirte Luft passirt noch ein feuchtes Tuch und wird dann vermittelst eines Mundstücks wieder eingeathmet. Der Erfinder giebt an, dass ein mässig grosser, auf dem Rücken des Trägers befestigter Apparat den Athmenprocess mehrere Stunden hindurch zu unterhalten vermöge. Eine einfache Ventilvorrichtung regulirt die Richtung der ausgeathmeten und der einzuathmenden Luft.

Alexand. Poehl und Adam Meltzer in St. Petersburg haben einen Desinfectionsapparat construirt (D. P. 4165 v. 19. Mai 1878), dessen Wirkung auf der Zerstäubung von Terpentin und Wasser beruht. Der Apparat gleicht im wesentlichen einem gewöhnlichen

Zerstäubungsapparat. Luft wird in eine an dem Hals des Flüssigkeitsbehälters befindliche von diesem getrennte Kammer gepresst. Eine kleine Oeffnung führt aus derselben unter die Mündung des in das Innere der Flasche reichenden Ausflussrohres; eine andere kleine regulirbare Oeffnung vermittelt den Druck der Luft auf das Niveau der Flüssigkeit und das Heben derselben in dem Rohre.

Von der Ozonbildung durch Terpentin machen ebenfalls E. Schrader und O. Dumke in Königsberg Gebrauch, indem sie terpentin- oder leinölhaltige Lacke durch Durchleiten von Luft bleichen und verdicken (D. P. 4706 v. 7. Sept. 1878).

Edw. van der Velde in London conservirt Nahrungsmittel, indem er dieselben mit einer concentrirten Lösung von 100 Th. Natriumbicarbonat und 40 Th. Zucker bestreicht (Engl. P. 1686 v. 26. Apr. 78).

Ein dem Noah Jacobsohn in Berlin patentirtes Tintenpulver (Engl. P. 1586 v. 18. Apr. 1878) wird durch Abdampfen einer Lösung von 10 Th. Anilinfarbe, 4 Th. Zucker, 1 Th. Gummi arab. und 1 Th. Traubenzucker erhalten, bietet also nichts neues dar.

E. J. M. Cetti in London hat ein Engl. P. (1594 v. 20. Apr.) darauf erhalten, die schwarze oder rothe Farbe, mit der die auf Thermometerröhren u. dgl. eingeätzten Ziffern und Graduirungen angefüllt werden, dauernd darin zu erhalten, indem er die mit Farbe versehenen Röhren einer erhöhten Temperatur aussetzt. Welche Farben und welchen Wärmegrad der Erfinder anwendet, wird nicht gesagt.

Berichtigung. In dem über das Verfahren der Zuckerbestimmung in Rüben von C. Scheibler (s. diesen Jahrg. S. 146) ist insofern eine Berichtigung anzubringen, als nicht getrocknete Rübenschnitzel in den Auslaugungsapparat kommen, sondern frischer Rübenbrei, da ja nachher der Zucker in der ausgelaugten Flüssigkeit durch Polarisation bestimmt wird.

---

187. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

F. Vorster in Kalk bei Köln. Verfahren zur Präparation von Phosphorit. (D. P. No. 4689, v. 21. Juli 1878.) Bei der Verarbeitung von Phosphoriten auf Superphosphat bewirkt die Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde die Bildung von Phosphaten dieser Basen und somit ein Zurückgehen der in Wasser löslichen Phosphorsäure. Vorster mischt die Phosphorite innig mit Schwefelkiespulver und erhitzt das Gemenge 24 Stunden lang in einem Röstofen, bis kein Schwefelmetall mehr vorhanden ist. Der Schwefel des Kieses oxydirt sich zu schwefliger und Schwefelsäure, welche Körper bei Gegenwart von Calciumcarbonat auf Thonerde- und Eisenphosphat derart ein-

wirken, dass Calciumphosphat, Calciumsulfat, Eisenoxyd und Thonerde entstehen. Letztere beide Körper werden durch die Calcination unlöslich. Der so behandelte Phosphorit giebt ein bedeutend reicheres Superphosphat. Manche westfälische Phosphorite, die schon an sich Schwefelkies enthalten, bedürfen eines weiteren Zusatzes nicht.

John Hollway in London. Darstellung von Schwefel aus Pyriten und Abscheidung der Metalle daraus. (Engl. P. No. 1131, v. 11. März 1878.) Die Pyrite selbst werden als Brennmaterial ausgenutzt. Beim Anfang der Operation lässt man etwas geschmolzenes Eisensulfid in den Ofen fliessen; dann setzt man die Pyrite hinzu. Am Boden des Ofens wird Luft in die Masse gepresst. Das Eisensulfid der Pyrite wird früher oxydirt als das Kupfersulfid, so dass man letzteres sich anreichern lässt. Die durch die Verbrennung der Pyrite im unteren Theil des Ofens erzeugte Hitze bewirkt, dass oben im Ofen ein Theil des Schwefels der Sulfide als solcher abdestillirt. Die entstehenden niedrigeren Sulfide verbrennen unten. Es wird ein kieselsäurehaltiges Material hinzugesetzt, um mit dem Eisenoxyd eine leicht schmelzbare Schlacke zu bilden, in welcher der Metallregulus untersinkt. Als Schlacke bildendes Material können auch metallreiche Silicate, besonders solche mit Edelmetallen dienen. Ist die Menge der Metalloxyde verglichen mit derjenigen der Pyrite und Sulfide sehr gross, so wird zur Ausführung der Operation erhitzte Luft verwendet. Soll die Menge freien Schwefels erhöht werden, so wird mit der Luft auch überhitzter Wasserdampf eingelassen.

Der Erfinder gewinnt somit: 1) Freien Schwefel aus den Pyriten; aus dem entstandenen Eisenmonosulfid wird bei Anwendung von überhitztem Dampf noch mehr Schwefel gewonnen; 2) nahezu den ganzen Rest des Schwefels als schweflige Säure; 3) Metalle und andere Stoffe, die mit den Dämpfen mitgerissen werden; 4) Kupfersulfide, welche das Silber und Gold enthalten, welches in den Pyriten und den Zusätzen vorhanden war; 5) eine sehr eisenreiche Schlacke, welche auf Eisen verarbeitet wird.

Carl Heintzel in Lüneburg hat gefunden, dass die Infusorienerde dem gebrannten Kalk hydraulische Eigenschaften zu ertheilen vermag. Ein Gemisch gleicher Theile Infusorienerde und zu Staub zerfallenen trockenen Kalkhydrats giebt einen vorzüglichen Mörtel für Wasserbauten. (D. P. No. 4416, v. 30. Juli 1878.)

Dynamit-Actiengesellschaft, vormals Alfred Nobel u. Co. in Hamburg. Verfahren zur Zerkleinerung der Cellulose durch Behandlung mit Schwefelsäure oder Chlorzinklösung behufs Umwandlung in Nitrocellulose. (D. P. No. 4410, v. 2. Juli 1878.) Da die Baumwolle unzerkleinert oder mechanisch zerrissen sich nur unvollkommen nitriren lässt, so behandeln die Erfinder dieselbe mit Schwefelsäure von 40—49° B., oder noch verdünnterer unter Erwär-

mung auf 100°, oder mit Chlorzinklösung. Das nach dem Trocknen erhaltene feine Pulver wird dann nitrirt.

Heinr. Gebhardt in Nürnberg stellt weisses, sogenanntes Blatt- oder Rauschgold nicht wie früher aus einem weissem Metall (Silber oder Zinn oder deren Legirungen) her, sondern dadurch, dass er Messing- oder Kupferblech auf irgend eine Weise erst versilbert und dann weiter verarbeitet. Ist die Silberschicht sehr dünn, so ergiebt sich blassgelbes bzw. blassrothes Rauschgold. (D. P. No. 4699, v. 17. Aug. 1878.)

Heinrich Putz in Sachsen wendet zur Weissgerberei alkalische Lösnngen der sogenannten Keratinverbindungen, Haare, Wolle, Horn, Klauen, Federn u. s. w. an (D. P. No. 4389, v. 7. Juni 1878). Dass Blutalbumin thierische Haut in Leder zu verwandeln vermag, ist bekannt. Zu demselben Zwecke lassen sich auch die unlöslichen Proteïnstoffe und die Keratinkörper verwenden, wenn dieselben in Natronlauge gelöst werden. Eine solche Lösung wird mit 9—10 pCt. Oel oder Fett gemischt, sowie mit ein wenig Mehl, und dann mittelst Aluminiumsulfat gefällt. Der Niederschlag wird in die Haut, welche einige Tage lang in einer Lösung von Aluminiumsulfat und Kochsalz gelegen hat, eingerieben. Durch Auswässern werde darauf die löslichen Salze entfernt.

G. Foley in Montreal, Canada, hat ein Engl. P. No. 1224, v. 28. März 1878 darauf erhalten, Gerbflüssigkeiten vor Zersetzung, die durch die darin enthaltenen Ferment- und Extractivköper hervorgerufen wird, dadurch zu schützen, dass er schwefligsaure Salze, zumal sogenannten doppelschwefligsauren Kalk zusetzt.

Wie Lumpen und Haare (s. diese Ber. XI, 1952), so verwandeln L. Rissmüller und H. Wiesinger in Göttingen auch Lederabfälle durch Kochen mit Kalkwasser in ein stickstoffreiches Düngemittel. (D. P. No. 4563, v. 24. Febr. 1878.)

Gotthold Kühnemann in Dresden. Verfahren, Gerstenextractzucker, Phytoleukomin (lösliches Pflanzeneiweiss) und Phytodermatiose aus den Samen der Gramineen, besonders aus Gerste, zu fabriciren. (D. P. No. 4611, v. 15. März 1878.) Die Gerste wird zerquetscht und mit Kalkwasser digerirt. Dann gelangt die gequollene Masse in den „Analysator“, einen sinnreich construirten Apparat, in welchem sie unter Kalkwasser eine Zeit lang in starker Bewegung erhalten wird. Aus der abgelaufenen, schleimigen Flüssigkeit setzt sich Stärke ab. In die davon getrennte Flüssigkeit wird Kohlensäure kalt eingeleitet, wodurch sich ein brauner Eiweisskörper ausscheidet, dessen Menge beim nachherigen Aufkochen noch zunimmt.

Nach längerem Eindampfen wird die Flüssigkeit mit Phosphorsäure oder saurem phosphorsaurem Kalk versetzt, wodurch eine braune Trübung von Sinistrin und anderen Stoffen entsteht, die für die Bier-

fabrikation nachtheilig sind. Diese Trübung wird durch einen Zusatz von Knochenkohle oder durch Neutralisiren der Phosphorsäure mittelst Calciumcarbonats beseitigt.

Die Flüssigkeit, welche jetzt reines Phytoleukomin nebst einigen anderen Stoffen enthält, wird im Vacuum zum Extract eingedampft.

Die Stärke wird, nachdem etwa vorhandene Calciumverbindungen durch Kohlensäure abgeschieden und durch Abschlämmen getrennt sind, durch Schwefelsäure oder Malz verzuckert.

Die im Analysator zurückgebliebene Masse wird durch Behandeln mit Kohlensäure, um Calciumverbindungen zu entfernen, und Auswaschen gereinigt. Hierauf wird dieselbe verzuckert. Der darauf bleibende Rückstand wird heiss mit Soda und ein wenig Aetznatron behandelt, ausgewaschen, mit Chlor gebleicht, und bildet dann ein vortreffliches Material für die Papierfabrikation.

Beim Einleiten von Kohlensäure wird eine Lösung von Calciumcarbonat gewonnen, aus der reine Kohlensäure und Calciumcarbonatpulver erhalten wird, welches zum Neutralisiren nach der Saccharification mittelst Schwefelsäure benutzt wird.

In Bezug auf die zweckmässigen und für den Betrieb im grössten Maassstabe eingerichtete Apparate müssen wir auf die Patentschrift verweisen.

H. A. J. Manoury in Capelle hat ein D. P. (No. 5003, v. 1. Nov. 1877) auf ein Verfahren zur Bereitung dreibasischen, körnigen Zuckerkalks erhalten, das sich von dem bekannten Scheibler'schen nur wenig unterscheidet. Manoury mischt die Melasse mit einer der bisherigen gegenüber grösseren Menge nicht vollständig gelöschten Kalks an, wodurch die nachherige Elution erleichtert wird. Mischung und Zerkleinerung der entstandenen harten Masse findet in ein und demselben Apparate statt.

Will. Johnstone in Philadelphia. Feuerlöschmittel. (Engl. P. No. 1277, v. 1. April 1878.) Eine Mischung gleicher Theile Kaliumchlorat, Harz, Kaliumnitrat und Braunstein werden mit Wasserglas angefeuchtet in einen Block gepresst. Dieser kommt in eine Schachtel, und mehrere solcher Schachteln, durch Schnellzünder verbunden, sollen an der Decke der Zimmer aufgehangen werden.

Berenth Siegler in London. Fabrikation von Pikrinsäure. (Engl. P. No. 1444, v. 11. April 1878.) Siegler fügt zu Salpetersäure von 1.420 Vol. Gewicht so viel gelöschten Kalk, dass noch etwa 30 pCt. Säure ungesättigt bleiben. Dann fügt er die Hälfte des Gewichts an Carbolsäure zu. Nach 12—20stündigem ruhigem Stehen hat sich zumeist Mononitrophenol gebildet, welches durch dann folgendes Erwärmen in Trinitrophenol verwandelt wird. Aus dem Calciumpikrat, welches angeblich entstanden ist, wird durch Salz-

säure die Prikrinsäure in Freiheit gesetzt und krystallisirt beim Erkalten aus.

Die Oesterreichische Alizarinfabriks-Gesellschaft Przibram u. Co. in Wien stellt die Sulfosäuren des Alizarins und Purpurins her, ähnlich wie die Bad. Anilinfabrik in Mannheim die Rosanilinsulfosäure darstellt. Man benutzt rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydrid, die bei 100 bis 150° auf das Alizarin einwirkt. Die Salze der Säure sind je nach der Base verschiedenfarbig. Die Alizarinsulfosäure soll bedeutend schöner färben als das Alizarin. (D. P. No. 3565, v. 4. April 1878; Engl. P. No. 1117, v. 20. März 1878.)

Th. Ag. Leclerq in Paris entfernt die in gefärbten Geweben enthaltenen vegetabilischen Knoten nicht durch verdünnte Säuren (Trezon's Verfahren), sondern durch gasförmige, mit Luft verdünnte Säuren. Die Gewebe passiren dann nur noch Quetschwalzen. (Engl. P. No. 1129, v. 21. März 1878.)

Fred. John Evans in Brentford und Will. Thom. Sugg in London. Fabrikation von Kohlengas. (Engl. P. No. 3445, v. 12. September 1877.) Der Hauptzweck der Erfindung ist, die Schwefelverbindungen aus dem Gas zu entfernen, namentlich den Schwefelkohlenstoff, da die Entfernung des Schwefelwasserstoffs keine Schwierigkeiten macht. Es wird dazu die Ammoniakflüssigkeit der Leuchtgasfabrikation benutzt. Die von den Retorten nach der Hydraulik führenden Röhren sind von Mantelröhren umgeben (*jacketed*) um die Gase auf ihrer hohen Temperatur zu erhalten. Diese Ummantelung kann auch noch über die Hydraulik hinausgehen. In die Hydraulik wird Ammoniak injicirt, um alle Kohlensäure und die Schwefelverbindungen zu neutralisiren. Das Ammoniakgas wird durch Destillation der Ammoniakflüssigkeit erhalten; es wird erst über Eisenoxyd und Kalk geleitet, um an jenes Schwefelwasserstoff, an diesen Kohlensäure abzugeben. Die Zulassung des gereinigten Ammoniaks richtet sich nach der Menge des erzeugten Gases. Die Patentschrift ist durch Illustrationen erläutert.

James Livesey in London und James Kidd in Wandsworth bei London. Apparat zur Herstellung von Wassergas und Carburirung desselben. (D. P. No. 2075, v. 1. Februar 1878.) Ein Ofen ist ringförmig von einem Dampfkessel umgeben, von welchem Dampf durch eine Röhre in den untersten Theil einer Schlange geleitet wird, welche in dem Feuerraum liegt. Das obere Ende des Schlangenrohrs ist mit einem Canal verbunden, der in die untere der im Ofen liegenden Retorten mündet. Diese wird wird mit Koks oder dergleichen angefüllt. Der im Schlangenrohre überhitzte Dampf gelangt in die Retorte, wo er in Verbindung mit den erhitzten Koks ein brennbares Gas bildet, das in den zur Verstärkung der Leucht-

kraft dienenden Theil des Apparates geleitet wird. Derselbe besteht aus einem Behälter von cylindrischer Form, der mit Naphtalin angefüllt ist. Dieses wird geschmolzen und verdampft und carburirt die einströmenden Gase.

Um das Naphtalin zu erhitzen, wird in den Behälter der obere Theil einer geschlossenen und Wasser enthaltenden Metallröhre eingeführt, deren unterer Theil in ein Rohr mündet, welches durch einen Brenner erwärmt wird. Das System kann auch an einzelnen Brennern angewendet werden. Eine über dem Brenner befindliche Metallplatte und Stange leitet dann die Wärme nach einem kleinen Naphtalinbehälter, in welchen das Gasleitungsrohr mündet. Das Gas wird durch das geschmolzene Naphtalin carburirt und durch eine andere Röhre dem Brenner zugeführt.

Nächste Sitzung: Montag, 28. April 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 28. April 1879.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende gedenkt des schweren Verlustes, welcher die Wissenschaft in den letzten Tagen betroffen hat. Zwar dürfe sich die chemische Gesellschaft nicht rühmen, den Namen Dove in ihren Listen verzeichnet zu sehen, allein der Geschiedene sei durch seine bahnbrechende Wirksamkeit auf der Chemie verwandten Gebieten, durch seine langjährige Lehrthätigkeit an der hiesigen Universität, an der Gewerbe-Akademie, an der Artillerieschule und der Kriegs-Akademie mit dem wissenschaftlichen Leben Berlins so völlig identificirt gewesen, so viele Mitglieder der Gesellschaft bewahrten dem unvergesslichen Lehrer ein dankbares Andenken, so viele hätten in ihm den treuen Freund und liebenswürdigen Collegen verehrt, so viele seien stolz darauf, ihm wenigstens auf den vielverschlungenen Pfaden des gesellschaftlichen Verkehrs begegnet zu sein, dass sein Dahinscheiden, wie in allen wissenschaftlichen Vereinen, so auch in diesem Kreise die lebhafteste Theilnahme, die aufrichtigste Trauer hervorgerufen habe. Ueberdies habe aber auch die chemische Gesellschaft als solche der Berührung mit dem grossen Physiker nicht ganz entbehrt, denn als sich noch vor wenigen Jahren alle gelehrten Genossenschaften Berlins mit den Schülern und Freunden Dove's vereinigten, um sein fünfzigjähriges Doctor-Jubiläum festlich zu begehen, da habe begreifich auch der Vorstand der chemischen Gesellschaft nicht gefehlt, und die schönen Dankesworte, welche der Gefeierte damals an die Festgenossen richtete, seien auch in unserer Zeitschrift[1]) wiedergegeben. Und wie damals unter den Glückwünschenden, welche freudig den berühmten Gelehrten bei seiner Jubelfeier begrüssten, so sei der Vor-

[1]) Diese Berichte IX, 458.

stand auch zahlreich unter den Leidtragenden vertreten gewesen, welche trauernd seine Bahre umstanden und unter dem Blüthenschmucke, welcher den Sarg verhüllte, habe auch der von dankbaren Mitgliedern der chemischen Gesellschaft niedergelegte Lorbeerkranz nicht gefehlt.

Die Anwesenden ehren das Gedächtniss des edlen Todten, indem sie sich von ihren Sitzen erheben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Wilh. Fresenius, Strassburg i. E., Krutenaustr. 42;

Etienne Pomey, Paris, Boulevard St. Marcel 58;

Dr. Ernst Martin, Chem. Laborat. Schloss Pleissenburg, Leipzig;

Lassar Cohn, Königsberg i. Pr., Neue Dammgasse 23;

Dr. phil. J. A. Gooch,
C. J. Mabery, Assist. im Chem. Laborat. d.
} Harvard University, Cambridge Mass. U.S.A.;

Josef Paneth,
Norbert Lorenz von Liburnau,
Johann Horbaczewski,
Oscar Frhrr. v. Dumreicher,
} Laborat. f. medicin. Chemie in Wien, Allgemeines Krankenhaus;

Dr. N. Rees, Prof. d. Botanik in Erlangen;

Dr. Chr. Kellermann, Lehrer d. Chem. a. d. Realschule in Wunsiedel (Fichtelgebirge);

Dr. F. Meilly in Berlin, Bergmannstr. 30, (Kunheim's Chem. Fabrik;

Dr. Cyrill Reichel, k. k. Prof. d. Chemie a. d. dtsch. Landesoberrealschule, Nikolandergasse,
Emil Kögler, Privatassistent,
Emil Ritter v. Portheim, Chemiker,
Benj. Reinitzer, Assistent,
} Chem. Labor. d. dtsch.-techn. Hochschule,
} Prag;

Professor Henry Morton, Dr. phil., President of the Stevens Institute of Technology in Hoboken, New-Yersey.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Karl Kruis, Assist. am k. k. böhm. Polytechnic. in Prag (durch O. Völker und M. Nevole);

Dr. Wilh. Burney, Paris, Rue Racine 23 (durch A. Michael und S. Gabriel);

Demetrius Konowalow, Bergingenieur, Chem. Univers.-Laborat.,
Konon Lissenko, Prof. der Chemie am Berginstitut,
} St. Petersburg (durch G. Wagner und D. Pawlow);

Dr. E. Uhlemann, Dresden, Blasewitzerstr. 14 C, I
Dr. O. Siegert, St. Michaelis bei Brand in Sachsen
(durch A. Laubenheimer und H. Wichelhaus);

Dr. H. A. Genth, University of Pensylvania in Philadelphia (durch P. Sadtler und E. Smith);

H. Müller, St. Louis [Elsass] (durch C. Nienhaus und J. Weinmann);

W. Knecht, Assist. a. d. Universität,
R. Bourcart, la Boissière,
Genf (durch C. Graebe und H. Bungener);

Anton Pawsky, Zürich, Oberstrasse (durch V. Meyer und H. Gutknecht);

Dr. Friedr. Mallebrein, Mannheim C 8, 12 (durch E. Hepp und E. Baumann);

Ludwig Jawein, St Petersburg, Chem. Laborat. d. technol. Instituts (durch F. Beilstein und A. Kurbatow);

Paul Kienlen, Paris, Rue Bonaparte No. 3 (durch A. Henninger und M. Wassermann);

J. Edw. Greenish, London, New Street 20, Dorset Square (durch J. Williams und J. Moss);

Dr. Ferd. Hurter, p. Adr. Gaskell, Deacon & Co., Widnes [England] (durch W. Gerland und P. Griess);

J. Fred. W. Hodges, Queens College, Belfast (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

E. Ramann, Forstakademie Eberswalde (durch S. Gabriel und F. Tiemann);

Fräulein Julia Lermontoff, Dr. phil., Chem. Univers.-Laborat., St. Petersburg (durch G. Wagner u. D. Pawlow).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Agenda du chimiste. Paris 1879. (Von dem Verleger.)

Benjamin, M. Dangerous cosmetics. New York 1878. (V.)

Hilger, A. Ueber Verwitterungsvorgänge bei krystallinischen und Sedimentärgesteinen. Sep. Abdr. (V.)

— Die wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel, deren wesentliche Bestandtheile, Verfälschungen nebst Prüfungen. Sep. Abdr. Erlangen 1879. (V.)

— Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen: (von Hrn. A. Hilger)

Mineral- und Gesteinsanalysen. Sep. Abdr.

Ueber den Nachweis der sogenannten Aethyldiacetsäure im Harn.

Ueber Solanin und seine Zersetzungsprodukte.

Sendtner, R. Ueber einige neue Salze des Uranyls. Sep. Abdr.

Die Trinkwasserverhältnisse der Stadt Erlangen.

Erfahrungen auf dem Gebiete der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel. Sep. Abdr.

Die Mineralbestandtheile der Meerrettigwurzel (*Cochlearia armoracia*).

Krauch, C. Zur Kenntniss der ungeformten Fermente im Pflanzenreich.

v. Raumer, E. Beitrag zur Kenntniss der fränkischen Liasgesteine. Sep. Abdr.

Glatzel, Emanuel. Ueber einige neue Verbindungen des Titans. Inaug. Diss. Göttingen 1876. (V.)
Polytechnisches Notizblatt. XXXIV. 1879. No. 7 u. 8. (Von Hrn. R. Boettger.
de Mollins, Jean. Mémoire sur l'épuration chimique des Eaux d'égout de Roubaix. Roubaix 1879. (V.)
Société industrielle de Rouen. Programme des prix proposés par la Société ind. de Rouen pour être décernés en décembre 1879.
Berzelius, Briefe von J. v. — an F. Wöhler. (Deutsche Revue III, No. 7, 1879.) (Vom Verleger.)
Janeček, Gustav. Leitfaden für die practischen Untersuchungen in der qualitativen Analyse unorganischer Körper. Wien 1879. (Von dem Verleger.)
Wundt, Emil. Derivate der Phenylendiamine. Inaug. Diss. Kiel 1878.
The Science Index, a monthly guide to the contents of the scientific periodicals. Vol. 1. No. 1. January 1879. Manchester. (G.)

Von der Königl. Universität zu Christiania:

Henrichsen, S. Om Svovlsyrens galvaniske Ledningsevne og dennes Afhängighed af Temperaturen. Sep. Abdr.
Hiortdahl, Th. Om selensurt og svovlsurt Chinin. Sep. Abdr.
— Nogle Salte af Piperidinbaserne, krystallographisk-chemisk undersøgte. Sep. Abdr.
— Om Lavoisier og den franske Chemi. Sep. Abdr.
Waage, P. Meddelelser fra Universitetets kemiske Laboratorium:
Hinrichsen, S. Om Bromets Opløselighed i Saltsyre.
Doxrud. Nogle Forsøg med Succinimid.
Nogle Jagttagelser om Saltmängden i kristianiafjordens Vand.
Schiøtz, O. E. Analyse af Xenotim fra Hitere.
Oser, J. Ueber die Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Gallussäure in saurer Lösung.
von Fleischl, E. Ueber eine physikalische Eigenschaft der lebenden Nerven.
Wiesner, Jul. Ueber Traube's anorganische Zellen.
Ciamician, G. L. Ueber die Spectren der chemischen Elemente.
Puluj, J. Ueber Diffusion der Dämpfe durch Thonzellen.
Zeidler, Othmar. Ueber die Oxydation der Olefine.
Kachler, J. Ueber Borneocampher.
Schwackhöfer, Fr. Ueber ein neues Hygrometer.
Benedikt, R. Ueber Azophenole.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

188. Watson Smith: Ueber die Einwirkung von Antimontrichlorid und Zinntetrachlorid auf Naphtalin und andere aromatische Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 17. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner)

Bei den Untersuchungen über die Einwirkung dieser Körper auf einander, habe ich ausser den früher beschriebenen Hauptprodukten (diese Berichte X, 1272; Journal Chem. Soc. London, Nov. 1877) auch die Bildung mehrerer krystallinischer Verbindungen jener Metallchloride mit den Kohlenwasserstoffen beobachtet, von denen die einen

nur molekulare Anlagerungen sind, andere hingegen, da sie unter Austritt von Chlorwasserstoff entstanden sind, offenbar Substitutionsprodukte der Chloride durch einen oder mehrere Naphtalinreste zu sein scheinen. Ueber eine dieser letzteren, in welcher das Chlor des Antimontrichlorids vollständig ersetzt ist, entweder durch drei Naphtalinreste oder aber einen Naphtalinrest und ein Sauerstoffatom, in welchem Falle also entweder ein Trinaphtylstibin oder ein Naphtyloxystibin entstanden ist, habe ich bereits a. a. O. berichtet. Ihre Entstehung würde folgenden Gleichungen entsprechen

$$SbCl_3 + 3H_2O + 3C_{10}H_8 = Sb(C_{10}H_7)_3 + 3H_2O + 3HCl$$

und $$SbCl_3 + H_2O + C_{10}H_8 = SbO.C_{10}H_7 + 2HCl.$$

Der Versuch, eine weitere Menge dieses Körpers zu erhalten, war leider nicht geglückt. Ich leitete zu diesem Zwecke ein Gemisch von Antimontrichlorid und Naphtalin mit einigen Tropfen Wasser unter möglichst denselben Bedingungen wie bei ihrer ersten Bildung durch das erhitzte Rohr, konnte aber keine Spur der charakteristischen Nädelchen bemerken. Es scheint mir daher wahrscheinlich, dass dieser Körper aus einer bereits vorhandenen Verbindung von Antimonchlorid mit Naphtalin durch die Einwirkung des Wasserdampfes bei hoher Temperatur entstanden ist. Ich hoffe deshalb durch wiederholtes Durchleiten eines Gemisches von Naphtalin und Chlorantimon durch das rothglühende Rohr, und ein endliches Durchleiten bei Gegenwart von Wasserdampf durch das schwachglühende Rohr, wieder zu dieser Verbindung zu gelangen.

Die anderen obenerwähnten Antimonverbindungen erhielt ich bei der Reindarstellung des Rohproduktes. Es wurde dasselbe der Destillation unterworfen, und auf diese Weise vorläufig überschüssiges Naphtalin und Antimonchlorid vom Dinaphtyl befreit. Die dann zwischen 212 — 230° übergehenden Antheile erstarrten beim Erkalten zu klinorhombischen Tafeln, die beim Stehen undurchsichtig wurden und Perlmutterglanz annahmen. Sie sind an der Luft zerfliesslich und werden durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt. Benzol scheint unter Bildung einer Benzolantimonchloridverbindung auf dieselben einzuwirken. Dieser Körper scheint sich schon beim Zusammenschmelzen von Naphtalin und Antimontrichlorid zu bilden; ich erhielt auf diese Weise Krystalle von derselben Form und ganz demselben Verhalten. Die zwischen 230 — 270° übergehenden Partieen besassen eine röthliche Farbe, die mit den letzten Antheilen intensiver wurde, indess beim Erkalten fast vollständig verschwand, indem das Destillat zu schönen, dicken, prismatischen Nadeln erstarrte. Sie sind weniger zerfliesslich als der zuletzt beschriebene Körper und werden auch durch Alkohol und Wasser weniger leicht zersetzt. Sie scheinen sich in Petroleumäther unverändert zu lösen und scheiden sich daraus in langen, lanzettenförmigen Nadeln ab.

Durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Benzol und von Zinntetrachlorid auf Naphtalin und Benzol war es mir geglückt, ebenfalls krystallinische Verbindungen zu erhalten, die ich jedoch noch nicht untersuchte.

Einige von diesen so erhaltenen Metallchloridverbindungen haben wahrscheinlich mit den kürzlich von Gustavson (diese Berichte XI, 2151) beschriebenen Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Benzol und Toluol analoge Zusammensetzung. Dieselben sind ebenfalls leicht zersetzbar, und Gustavson betrachtet sie als molekulare Anlagerungen. Ich beabsichtige, die Einwirkung von Brom auf meine schon erwähnte Antimon- und Zinnchloridverbindungen zu untersuchen. Es ist denkbar, dass dieselbe ähnlich verlaufe, wie die Gustavson'sche Reaction, d. h. unter Bildung von Perbrombenzol, vielleicht auch Perbromnaphtalin.

Die Leichtigkeit, mit welcher die erwähnten Metallchloride mit Naphtalin und Benzol sich verbinden, lässt vermuthen, dass bei Anwendung zweckmässiger Antimon- und Naphtalinderivate, z. B. Antimonkalium und Halogennaphthaline oder -benzole, bei Anwendung höherer Temperatur Trinaphtyl- resp. Triphenylstibine erhalten werden könnten. Ich habe mit Versuchen in dieser Richtung bereits begonnen.

Zürich, Universitätslaboratorium, 14. April 1879.

Nachschrift. Erst in letzter Zeit wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass Hr. B. Aronheim eine Untersuchung über die Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Benzol u. s. w. ausgeführt hat, die in den Ann. d. Chem. u. Pharm. Band 194, 145 veröffentlicht wurde. Die Fortsetzung dieser Arbeit ist in diesen Berichten XII, 509 erschienen. Ich erlaube mir nun die Aufmerksamkeit des Hrn. Aronheim auf die Thatsache zu lenken, dass ich schon im Anfang des Jahres 1875 ein Studium über die Einwirkung von gewissen Metallchloriden (Zinntetrachlorid und Antimontrichlorid) auf gewisse Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Naphtalin) begonnen, und dass die ersten Resultate meiner Untersuchung im Journal Chem. Soc. London für Juli 1876 und in diesen Berichten (IX, 467) veröffentlicht wurden. Die Resultate einer weiteren Fortsetzung meiner Arbeit sind im Journ. Chem. Soc. London für Nov. 1877 erschienen. Die Arbeit wurde im Laboratorium des Hrn. Prof. Merz in Zürich ausgeführt. Ich fand, dass durch Leiten von Benzol mit Zinntetrachlorid durch rothglühende Röhren Diphenyl und Zinnchlorür gebildet werden, und dass bei heller Rothgluth diese Methode von allen die beste und einfachste zur reichlichen Darstellung des Diphenyls ist. Ich beabsichtige, mich auch fernerhin mit dieser meiner Arbeit zu beschäftigen.

Zürich, Universitätslaboratorium, 2. Mai 1879.

189. Carl Hell und Paul Schoop: Untersuchung eines Anilinrückstandes.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Die bei der Darstellung des Rohanilins entstehenden und bei der Destillation desselben im Rückstand bleibenden, hochsiedenden Produkte sind schon öfters Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchung gewesen und namentlich waren es die Arbeiten von A. W. Hofmann, denen wir Aufklärung über diesen Gegenstand verdanken. Noch vor wenigen Jahren hatte er[1]) bei der Untersuchung eines solchen Rückstandes aus der Fabrik von J. Weiler und Söhne gefunden, dass derselbe vorzugsweise aus Phenylendiamin bestand, während er früher[2]) in den „queues d'aniline" einer französischen Fabrik ein Gemenge von Toluylendiamin und Phenylendiamin nachgewiesen hatte.

Unsere Untersuchung erstreckte sich auf einen Rückstand, welcher sich unter den Präparaten des hiesigen Laboratoriums befand und gleichfalls aus der Fabrik von J. Weiler und Söhne stammte. Der ursprünglich flüssige Inhalt der etwa 2 l fassenden Blechflasche hatte sich im Laufe der Zeit zum grösseren Theil in eine Krystallmasse verwandelt, welche, durch Absaugen von dem flüssig gebliebenen Theil getrennt, durch Destillation im Wasserstoffstrom und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol leicht gereinigt werden konnte. Die in schönen, dicken, stark glänzenden Prismen krystallisirende Verbindung wurde ohne Schwierigkeit als das von A. W. Hofmann näher untersuchte Paratoluylendiamin erkannt. Es schmolz genau bei 99° und siedete zwischen 283—285°.

Das salzsaure Salz (Chlorwasserstoffgehalt gefunden 36.91 pCt., berechnet 37.44 pCt.) krystallisirte aus der Lösung in überschüssiger Salzsäure in Nadeln, die sich an der Luft besonders beim Trocknen schwach röthlich färbten.

Das Platindoppelsalz (Platingehalt gefunden 36.83 pCt., berechnet 37.01 pCt.) schied sich beim Vermischen der concentrirten salzsauren Lösung mit Platinchlorid in gelben, in Wasser leicht löslichen Blättchen aus.

Das schwefelsaure Salz (Schwefelsäuregehalt gef. 43.66 pCt., ber. 44.54 pCt.) liess sich schwer durch Auflösen der freien Base in überschüssiger, starker Schwefelsäure als weisses Krystallpulver erhalten.

Das Diacetoparatoluylendiamin, $C_6H_3(CH_3)(NHC_2H_3O)_2$, konnte gleichfalls sehr leicht krystallisirt erhalten werden. Nach mehrstündigem Erhitzen mit Eisessig am Rückflusskühler und Ab-

---

[1]) Diese Berichte IV, 812.

[2]) Jahresber. f. Chemie 1861, 513.

destilliren des Ueberschusses erstarrte der Inhalt des Kölbchens zu einer festen Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wurde. Die büschelig gruppirten, nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 223° und sind somit identisch mit der von Koch[1]) und Tiemann[2]) erhaltenen Verbindung. Der Stickstoffgehalt wurde zu 13.61 pCt. gefunden, während die Formel

$$C_7 H_6 (N H C_2 H_3 O)_2$$

13.69 pCt. verlangt.

Grössere Schwierigkeiten bereitete die Untersuchung des flüssig gebliebenen Theils des Rohprodukts, in welchem nach den Angaben von Hofmann die Gegenwart von Phenylendiamin anzunehmen war. Es stellte ein schwarzbraunes, dickflüssiges Oel dar, das in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom ging es fast vollständig zwischen 280—285° über; es bildete ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel, das in Berührung mit Luft sich rasch blau bis schwarzbraun färbte. Nach längerem Stehen, rascher beim Schütteln, schied sich aus demselben noch eine weitere Menge weisser Krystalle ab, welche sich mit dem Toluylendiamin von 99° Schmelzpunkt identisch erwiesen. Nachdem die etwa ein Drittel bis die Hälfte des Ganzen betragende Krystallausscheidung getrennt war, blieb ein Oel übrig, welches trotz aller angewandten Mühe nicht mehr zu weiterer Krystallisation zu bringen war. Auf Zusatz von überschüssiger, starker Salzsäure wurde aus demselben ein Krystallmehl abgeschieden, das durch Waschen mit Alkohol vollkommen rein erhalten werden konnte. Die Chlorwasserstoffbestimmung ergab 36.85 pCt., $C_7 H_6 (NH_2 HCl)_2$ verlangt 37.44 pCt.

Das Platinsalz bildete hellgelbe Blättchen, welche leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich waren und 37.05 pCt. Platin enthielten. Mit Schwefelsäure wurde gleichfalls ein Salz erhalten, das in langen, schönen Nadeln krystallisirte, die sich an der Luft schwach rötheten. Der Schwefelsäuregehalt wurde zu 44.0 pCt. Schwefelsäure gefunden; für $C_7 H_6 (NH_2)_2 . H_2 SO_4$ berechnet sich 44.5 pCt. Wie man sieht, stimmen diese Zahlen wieder sehr nahe mit den Salzen des Toluylendiamins überein. Durch Zusatz von Natronlauge schied sich die Base jedoch wieder ölförmig ab, und konnte auf keine Weise zum Krystallisiren veranlasst werden. Wir haben desshalb versucht, ob nicht durch Ueberführung in die Diacetylverbindung die weitere Trennung und Isolirung krystallisirbarer Produkte gelingt. Wird zu diesem Zwecke das durch Berührung mit Luft wieder dunkel gefärbte Oel in überschüssigem Eisessig gelöst,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 153, 132.

[2]) Diese Berichte III, 8.

so tritt eine merkbare Wärmeentwickelung ein und nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler und Abdestilliren des überschüssigen Eisessigs hinterbleibt ein harzartig erstarrender Rückstand, der sich beim Behandeln mit Wasser leicht bis auf einen in Wasser schwerer löslichen, wesentlichen aus dem bei 223° schmelzenden Diacetotoluylendiamin und einem höher schmelzenden Körper, von dem unten noch mehr die Rede sein soll, bestehenden Rückstand auflöste. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung wurde jedoch wieder derselbe harzartige, unkrystallisirbare Körper erhalten.

Ein Versuch, ob nicht durch Schütteln mit Aether eine krystallisirbare Verbindung erhalten werden könne, ergab ein eigenthümliches Resultat. Wurde die bis zum Syrup eingedampfte, wässerige Lösung der acetylirten Verbindung anhaltend mit alkoholhaltigem Aether geschüttelt, oder noch besser damit längere Zeit im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, so nahm der Aether sehr bald ein milchiges Aussehen an, und es zeigte sich in demselben eine weisse, lockere, verfilzte Krystallmasse suspendirt, welche mit dem Aether leicht durch Decantiren oder mittelst des Scheidetrichters von dem schweren, braunen Syrup getrennt werden konnte. Dieser krystallisirbare Körper bestand gleichfalls, wie der bei der Behandlung mit Wasser resultirende, feste Rückstand zum Theil aus dem bei 223° schmelzenden Diacetotoluylendiamin, welches durch Ausziehen mit heissem Wasser leicht entfernt werden konnte, zum grösseren Theil aber aus einer selbst in siedendem Wasser nur schwer löslichen Verbindung, welche aus viel heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, und so in langen, verfilzten, das ganze Gefäss anfüllenden Nadeln erhalten werden konnte.

Diese Verbindung unterscheidet sich ausser der Form der beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle und ihrer viel geringeren Löslichkeit in Wasser und Alkohol namentlich durch den höheren Schmelzpunkt, der gegen 290° liegend bestimmt wurde. Derselbe liess sich nicht genau feststellen, da das Schmelzen unter Schwärzung und Sublimation stattfand. Beim Erhitzen mit festem Natronhydrat geht ein vollkommen erstarrendes Destillat über, welches, aus Wasser umkrystallisirt, die säulenförmigen, genau bei 99° schmelzenden Krystalle des Paratoluylendiamins lieferte.

Leider sind wir aus Mangel an Material bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindung, die, wie aus der Zersetzung mit Natronhydrat hervorgeht, gleichfalls ein Paratoluylendiaminderivat sein muss, genauer festzustellen.

Zwei Elementaranalysen und Stickstoffbestimmungen, welche mit der mehrmals umkrystallisirten und ganz das Aussehen eines reinen Körpers zeigenden Substanz ausgeführt wurden, stimmten zwar unter sich sehr gut überein, gaben aber Zahlen, welche sich mit keiner einigermassen wahrscheinlichen Formel in Einklang bringen lassen.

	Gefunden				
C	66.2	66.25	—	—	pCt.
H	8.5	8.7	—	—	-
N	—	—	14.8	14.7	- .

In Beziehung auf den Kohlenstoffgehalt würden diese Zahlen am ehesten auf ein Monoacetotoluylendiamin, dessen Formel

C	65.85 pCt.
H	7.32 -
N	17.10 -

verlangt, passen, sie weichen aber in dem zu hohen Wasserstoffgehalt und in dem viel zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt so erheblich davon ab, dass eine solche Annahme nicht wohl zulässig erscheint, abgesehen davon, dass das Monoacetotoluylendiamin von Tiemann schon dargestellt, und für dasselbe ganz andere Eigenschaften nachgewiesen wurden.

Die auf angegebene Weise durch Behandlung mit Wasser und alkoholhaltigem Aether von krystallisirbaren Produkten möglichst befreite, harzartige Acetylverbindung wurde der Destillation unterworfen, wobei sie bei einer mit Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur überging und ein hell röthlich gefärbtes, glasartig erstarrendes Destillat lieferte, das sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich war, sich in Berührung mit der Luft allmälig grün, dann braunschwarz färbte, und einen auffallenden Fäcesgeruch besass. Eine Analyse ergab:

C	64.60 pCt.
H	7.71 - ,

somit auch wieder Zahlen, welche am besten auf ein Diacetotoluylendiamin, dessen Formel

C	64.08 pCt.
H	6.91 -

verlangt, passen. Bei der Destillation mit trockenem Natronhydrat ging die freie Base als ein hellgelbes, nicht krystallisirbares Oel über, welches, durch mehrmalige Destillation von Wasser befreit, zwischen 283—285° siedete und selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte. An der Luft färbt es sich rasch schwarzbraun und zeigt in seinem Verhalten überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit dem flüssigen Theil des ursprünglichen Rückstandes. Die Analyse ergab:

C	69.1	69.1	—	pCt.
H	8.8	8.7	—	-
N	—	—	22.3	- .

$C_7H_{10}N_2$ verlangt

C	68.8 pCt.
H	8.2 -
N	22.9 - .

Es geht aus diesen Bestimmungen hervor, dass auch der flüssige Theil des untersuchten Anilinrückstandes vorwiegend aus Toluylendiamin besteht, das entweder einer neuen flüssigen Modification angehört, oder wie es wahrscheinlicher ist, einer schon bekannten, welche in Folge geringer Verunreinigungen oder Beimengung isomerer Toluylendiamine jene flüssige, unkrystallisirbare Beschaffenheit erhalten hat. Diese von den früheren Beobachtungen A. W. Hofmann's zum Theil abweichenden Resultate finden ihre Erklärung wohl darin, dass bekanntlich zweierlei Anilinöle fabricirt werden, reines und toluidinhaltiges. Je nachdem nun der untersuchte Rückstand von der Bereitung des ersteren oder des letzteren herrührte, musste entweder reines Phenylendiamin oder ein Gemenge von Phenylendiamin und Toluylendiamin beobachtet werden; ja es scheint fast, dass, wenn ein Gemenge von Benzol und Toluol durch die nicht vorsichtig genug geleitete Einwirkung der Salpetersäure zu weit nitrirt wird, sich vorzugsweise das Toluol an der Bildung eines Dinitrosubstitutionsprodukts betheiligt, so dass bei der hernach stattfindenden Reduction fast ausschliesslich Toluylendiamin entsteht, das sich dann in dem Anilinrückstand vorfinden wird.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, März 1879.

---

190. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber Additionsprodukte der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Jahresfrist hatten wir der chemischen Gesellschaft Mittheilung gemacht über eine molekulare Verbindung des Broms mit Essigsäure, die unter den verschiedensten Bedingungen, besonders leicht bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure entsteht. Wir haben ferner ältere Versuche von Steiner [1]) bestätigend hervorgehoben, dass namentlich die Bromwasserstoffsäure geeignet sei, mit Brom und Essigsäure krystallisirbare Verbindungen einzugehen.

Wir haben nun dieses Verhalten näher geprüft, einestheils um die Grenzen festzustellen, innerhalb welcher sich die Verbindungen zwischen Essigsäure, Brom und Bromwasserstoff bewegen, anderntheils weil sich uns immer mehr und mehr die Ueberzeugung aufdrängte, dass zum Zustandekommen der krystallisirbaren Additionsprodukte zwischen Brom und Essigsäure die Gegenwart von Bromwasserstoff überhaupt nothwendig sei.

---

[1]) Diese Berichte VII, 184.

Ehe wir auf die einzelnen Details unserer Versuche näher eingehen, wollen wir noch erwähnen, dass sowohl beim Einleiten von Bromwasserstoff in ein Gemenge von Brom und Essigsäure, als auch, wenn Brom zu einer mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure hinzugefügt wird, die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers erfolgt. Namentlich der letztere Weg schien besonders geeignet zu sein, umfassendere Versuche über die Verbindbarkeit der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff anzustellen. Wenn verschiedene Verbindungen zwischen Brom, Bromwasserstoff und Essigsäure existirten, so mussten diese durch Zusatz wechselnder Mengen Brom zu der mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure erhalten werden.

Wir haben deshalb reine Eisessigsäure durch Einleiten von Bromwasserstoffgas gesättigt und nun diese Mischung mit steigenden Quantitäten Brom versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden zur möglichsten Trennung von Mutterlauge auf einer Ziegelplatte ausgebreitet und einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und gebrannten Kalk getrocknet. In denselben wurde der Gesammtbromgehalt, der Gehalt an Bromwasserstoffsäure und der Gehalt an freiem Brom bestimmt. Die beiden ersten Bestimmungen wurden immer gleichzeitig ausgeführt, die letztere hingegen in einzelnen Fällen einige Stunden später, wodurch sich, da die bromwasserstoffreichen Verbindungen ausserordentlich veränderlich sind, der hier gefundene Ueberschuss an freiem Brom erklärt.

Versuch I. Zu 11 g der bromwasserstoffhaltigen Essigsäure wurde 1 g Brom hinzugebracht. Es fand reichliche Entwicklung von Bromwasserstoff statt, worauf sich sehr bald schöne, hellrothe Krystalle ausschieden. Die Mischung erstarrte jedoch nur theilweise. Die möglichst von Mutterlauge befreiten Krystalle ergaben folgendes Resultat:

Gesammtbrom = 62.8 pCt.
Bromwasserstoff = 17.95 - .

Eine nach etwa 6 Stunden ausgeführte Titrirung des freien Broms ergab einen

Gehalt an solchem = 60.2 pCt.

Versuch II. 11 g der bromwasserstoffhaltigen Essigsäure wurde mit 3 g Brom versetzt. Nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs erstarrte der Inhalt des Kölbchens fast vollständig:

Gesammtbrom = 60.4 pCt.
Bromwasserstoff = 18.75 - .

Die Bromtitrirung, etwa 3 Stunden später ausgeführt, ergab:

Freies Brom = 56.75 pCt.

Versuch III. 11 g des Essigsäure-Bromwasserstoffgemenges, mit 5 g Brom versetzt, erstarrte unter stürmischem Entweichen von Bromwasserstoff vollständig:

Gesammtbrom = 60.6 pCt.
Bromwasserstoff = 20.25 -
Freies Brom = 44.3 - ,

etwa ½ Stunde später bestimmt.

Versuch IV. 11 g des Gemenges und 7 g Brom geben ein vollkommen festes und etwas dunkler aussehendes Produkt:

Gesammtbrom = 66.7 pCt.
Bromwasserstoff = 16.4 -
Freies Brom = 52.5 - .

Diese und die drei Bestimmungen der folgenden Versuche wurden gleichzeitig ausgeführt.

Versuch V. 11 g Gemenge und 18 g Brom geben ein dunkelroth aussehendes, krystallisirtes Produkt:

Gesammtbrom = 73.9 pCt.
Bromwasserstoff = 8.6 -
Freies Brom = 64.9 - .

Versuch VI. 10 g des Gemenges und 24 g Brom geben Krystalle neben viel unverbundenem Brom. Nach längerem Verweilen im Kalkexsiccator wurde gefunden

Gesammtbrom = 73.9 pCt.
Bromwasserstoff = 8.8 -
Freies Brom = 64.7 - .

Die grosse Differenzen, welche sich bei den drei ersten Versuchen zwischen Gesammtbrom einerseits und freiem Brom + Bromwasserstoff andererseits ergeben, brachten uns auf den Gedanken, dass die bromwasserstoffreicheren Verbindungen sehr unbeständig seien, und schon bei längerem Stehen unter Verlust von Bromwasserstoff in anders zusammengesetzte, bromreichere Verbiudungen übergehen, und in der That fand diese Vermuthung bei näherer Prüfung ihre vollste Bestätigung.

Wir stellten wieder durch Zusatz von wenig Brom zu der mit Bromwasserstoff gesättigten Essigsäure eine neue Menge der hellroth gefärbten Krystalle dar und bestimmten den Gehalt derselben an freiem Brom in kurz auf einander folgenden Zeitintervallen.

Es wurde auf diese Weise gefunden

nach einstündigem Verweilen im Exsiccator 44.0 pCt. freies Brom
nach dreieinhalbstündigem Stehen . . . . . 55.3 - - -
nach sechseinhalbstündigem Stehen . . . . . 60.0 - - - .

Beim Stehen über Nacht war der noch zurückgebliebene kleine Rest der Krystalle vollends verschwunden und konnten weitere Bestimmungen damit nicht ausgeführt werden. Dagegen waren von den Tags zuvor durch Versetzen von 11 g der bromwasserstoffhaltigen Essigsäure mit 7 g Brom dargestellten Krystallen, welche nach etwa sechsstündigem Stehen über Kalk und Schwefelsäure 66.7 pCt. Ge-

sammtbrom, 16.4 pCt. Bromwasserstoff und 52.5 pCt. freies Brom ergeben hatten, noch eine hinreichende Quantität vorhanden, um sie auf ihre Veränderlickeit bei längerem Stehen zu prüfen.

Nach eintägigem Stehen wurde gefunden

60.5 pCt. freies Brom und 9.31 pCt. Bromwasserstoff,

nach zweitägigem Stehen

61.2 pCt. freies Brom und 9.72 pCt. Bromwasserstoff,

nach dreitägigem Stehen

62.6 pCt. freies Brom und 9.20 pCt. Bromwasserstoff.

Wie man sieht, nähern sie sich in ihrer Zusammensetzung immer mehr den Krystallen, welche durch überschüssiges Brom aus dem Gemenge von Essigsäure und Bromwasserstoff erhalten werden konnten. Diese letzteren selbst zeigten sich auch nach längerem Stehen unter dem Kalkexsiccator wenig veränderlich.

Es wurde gefunden:

	Gesammt-Brom	freies Brom	Brom-wasserstoff
nach dreieinhalbtägigem Stehen . . .	74.9	66.7	8.58 pCt.
- sechseinhalbtägigem Stehen . .	—	67.1	8.57 -
- elftägigem Stehen	—	68.8	8.61 - .

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die Anzahl der entstehenden Verbindungen trotz wechselnden Brommengen eine verhältnissmässig beschränkte ist; dass eigentlich nur eine einzige beständigere Verbindung existirt, deren Zusammensetzung am besten der Formel

$$[C_2H_4O_2 . Br_2]_4 . HBr$$

entspricht, welche 8.43 pCt. Bromwasserstoff, 66.6 pCt. freies Brom und 74.92 pCt. Gesammtbrom verlangt; dass dagegen die bei nicht überschüssigem Brom entstandenen, bromwasserstoffreicheren Verbindungen beim längeren Aufbewahren im Kalkexsiccator Bromwasserstoff und Essigsäure verlieren und schon nach kurzer Zeit in die beständige bromreichere Verbindung übergehen.

Einer Verbindung von der Zusammensetzung $(C_2H_4O_2)_2Br_2.HBr$, wie sie Steiner erhalten hat, entsprachen die von uns gefundenen Zahlen nicht genau, es war dies aber auch, wenn man die grosse Veränderlichkeit der Verbindung berücksichtigt, kaum zu erwarten. Es ist wohl kein Zweifel, dass der von uns zwischen 16 und 20 pCt. Bromwasserstoff, und zwischen 44 und 67 pCt. freies Brom schwankend gefundene Gehalt nur darin seinen Grund habe, dass die zur Untersuchung verwendeten Krystalle mehr oder weniger lang im Kalkexsiccator verweilten, und dass, wenn wir die Krystalle statt sie in den Kalkexsiccator zu bringen, gleich nachdem die poröse Thonplatte die Mutterlauge eingeschluckt hatte, untersucht hätten, wir auf Zahlen gekommen wären, welche die von Steiner erhaltenen erreicht, ja

vielleicht noch übertroffen hätten. • An der Existenz derartiger, bromwasserstoffreichen, krystallisirbaren Verbindungen ist nicht zu zweifeln, ob man aber Körper von solcher Unbeständigkeit, wie die hier vorliegenden, zu den nach festen Proportionen gebildeten, chemischen Verbindungen rechnen darf, ist eine andere Frage. Die grösste Aehnlichkeit scheinen die hier beobachteten Additionsprodukte mit einer gewissen Gattung krystallwasserhaltiger Verbindungen zu besitzen.

Der Bromwasserstoff übernimmt in diesem Falle die Rolle des Krystallwassers und ermöglicht durch sein Hinzutreten die Ausscheidung einer krystallisirten Verbindung. Wie ferner manche krystallwasserreichen Verbindungen im Exsiccator über Schwefelsäure vielfach den grössten Theil ihres Krystallwassers verlieren, so geht auch bei den bromwasserstoffreicheren Verbindungen im Kalkexsiccator der grösste Theil des Bromwasserstoffs fort, bis zuletzt die beständigere Verbindung $(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HBr$ übrig bleibt, ja es scheint, wie die allerdings nur noch schwache Zunahme an freiem Brom, die bei sehr langem Verweilen im Kalkexsiccator beobachtet wurde, schliessen lässt, damit die Grenze noch nicht erreicht, sondern auch noch bromreichere Verbindungen möglich zu sein.

Die hier erhaltenen Resultate, und die grosse Aehnlichkeit, namentder gleiche Schmelzpunkt zwischen der mittelst Schwefelkohlenstoff und der mittelst Bromwasserstoff erhaltenen Verbindung von Brom und Essigsäure, haben es uns immer wahrscheinlicher gemacht, dass die beiden Körper identisch seien, d. h. dass die mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellte Verbindung ebenfalls der Bildung von Bromwasserstoff und dem Hinzutreten desselben ihre Existenz verdanke. Glücklicherweise besassen wir noch eine kleine Menge von dem mittelst Schwefelkohlenstoff dargestellten Präparat, welches zu unseren früheren Bestimmungen gedient hatte, und seither in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt war. Bei ihrer erneuten Untersuchung ergab dasselbe

8.9 pCt. Bromwasserstoff und 64.85 pCt. freies Brom

und nachdem es nochmals 5 Tage im Kalkexsiccator gestanden hatte

8.7 pCt. Bromwasserstoff und 65.99 pCt. freies Brom.

Es sind somit auch die mittelst Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle, welche wir früher für ein einfaches Additionsprodukt zwischen Brom und Essigsäure von der Zusammensetzung $C_2H_4O_2.Br_2$ gehalten hatten, identisch mit der mittelst Bromwasserstoff dargestellten Verbindung, und die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs beschränkt sich darauf, aus dem Brom- und Essigsäuregemenge soviel Bromwasserstoff in Freiheit zu setzen, dass die krystallisirte Verbindung sich abscheiden kann. In welcher Weise aber dies geschieht ist für uns noch ebenso räthselhaft wie früher. Eine Möglichkeit, dass der an-

gewandte Schwefelkohlenstoff im Laufe der Zeit und durch den Einfluss des Lichts zersetzt sein, oder Schwefel aufgelöst enthalten könnte, und dass der gebildete Bromwasserstoff von der Einwirkung des Bromschwefels auf die Essigsäure herrühre, hat sich als nicht begründet erwiesen. Wir haben käuflichen Schwefelkohlenstoff in der bekannten Weise durch längeres Schütteln mit Quecksilber und wiederholte Rectification vollständig gereinigt, und mit demselben die gleichen Resultate erzielt, wie früher. Es bleibt dabei, wenn man nicht die allerdings keine Erklärung des Vorgangs herbeiführende Annahme einer katalytischen Wirkung des Schwefelkohlenstoffs gelten lassen will, nichts anderes übrig, als entweder eine Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Brom oder eine Zersetzung desselben mit Brom anzunehmen, um durch die Wirkung der entstandenen Produkte auf die Essigsäure das Auftreten der Bromwasserstoffsäure zu erklären. Wie wir schon früher erwähnt haben, und dies noch ausführlicher in einer folgenden Mittheilung zu thun gedenken, entsteht allerdings auch ohne Schwefelkohlenstoff durch die langsam fortschreitende, substituirende Wirkung des Broms auf die Essigsäure nach und nach das erwähnte Additionsprodukt, aber diese mehrere Tage und die Hitze des Wasserbades in Anspruch nehmende Reaction lässt sich sicherlich nicht mit der in der Kälte vor sich gehenden und nur ebensoviele Minuten dauernden vergleichen, welche bei Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff einzutreten pflegt.

Stuttgart, März 1879.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums.

---

191. Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Ueber ein Additionsprodukt der Essigsäure mit Brom und Chlorwasserstoff und über die Absorptionsfähigkeit der Essigsäure für Brom- und Chlorwasserstoff.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche haben wir noch die bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ein Gemenge von Brom und Essigsäure entstehenden Krystalle näher untersucht und hier ziemlich übereinstimmende Resultate gefunden. Wenn in eine Mischung von Brom und Essigsäure Chlorwasserstoff eingeleitet oder die mit Chlorwasserstoff gesättigte Essigsäure mit Brom versetzt wird, so scheiden sich, in letzterem Falle unter Entweichen von Chlorwasserstoff, nadelförmige Krystalle aus, welche sich durch eine übrigens kaum merkbare, hellere Nüance, von den mittelst Bromwasserstoff gebildeten unterscheiden. Die durch Zusatz von wenig Brom zu der mit Chlorwasserstoff gesättigten Essigsäure erhaltenen Krystalle sind ausserordentlich unbeständig, sie zerschmelzen und verflüchtigen

sich schon während des Ausbreitens auf der Thonplatte, so dass an eine genauere Untersuchung nicht zu denken war. Die durch Zusatz von mehr Brom zu der chlorwasserstoffhaltigen Essigsäure oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff zu dem Brom-Essigsäuregemenge dargestellten Krystalle verändern sich dagegen weniger leicht, und waren selbst nach sechsstündigem Verweilen unter dem Kalkexsiccator noch in genügender Menge vorhanden um damit mehrere Bestimmungen auszuführen.

Das Resultat derselben ist folgendes:

Versuch I. Gleiche Theile der mit Salzsäure gesättigten Essigsäure und Brom erstarrten vollständig zu schönen, nadelförmigen, theilweise dickeren, prismatischen Krystallen von morgenrother Farbe. Sie waren sehr unbeständig und waren nach sechsstündigem Verweilen im Kalkexsiccator vollständig verschwunden. Eine nach etwa zwei Stunden ausgeführte Bestimmung ergab:

3.15 pCt. H Cl und 57.54 pCt. freies Brom.

Versuch II. 10 g der salzsäurehaltigen Essigsäure wurden mit 25 g Brom versetzt. Die Mischung erstarrte ganz zu nadelförmigen Krystallen, die sich längere Zeit erhielten.

Nach sechsstündigem Stehen über Kalk wurde gefunden:

3.79 pCt. H Cl und 64.23 pCt. freies Brom.

Nach weiterem Stehen über Nacht

3.98 pCt. H Cl;

zu einer Brombestimmung war die vorhandene Menge leider nicht mehr ausreichend.

Versuch III. In der aus gleichen Molekulargewichten Brom und Essigsäure bestehende Gemenge wurde Salzsäuregas eingeleitet, bis dasselbe vollständig in nadelförmigen Krystallen erstarrt war. Nach sechsstündigem Stehen ergab die Analyse

	Gefunden	Berechnet für $[C_2H_4O_2.Br_2]_4.HCl$
H Cl	3.95	3.98
freies Brom	68.72	69.83.

Diese Versuche beweisen, dass auch die Chlorwasserstoffsäure sich mit dem Brom-Essigsäuregemenge zu einer krystallisirten Verbindung vereinigen kann, und dass das entstehende Additionsprodukt eine analoge Zusammensetzung mit dem mittelst Bromwasserstoffsäure erhaltenen besitzt.

Bei dieser Gelegenheit möge es uns gestattet sein, auf einige Versuche zurückzukommen, die wir über das Absorptionsvermögen der Essigsäure für Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff angestellt haben, und deren wichtigste Resultate schon zu dem Artikel „Essigsäure" des Neuen Handwörterbuchs der Chemie benutzt worden sind.

Essigsäure absorbirt mit grosser Begierde und unter lebhafter Wärmeentwickelung Bromwasserstoff.

20.14 g reines Eisessigs zeigten nach vollständiger Sättigung eine Gewichtszunahme von 14.05 g, ein Resultat, das sehr nahe mit dem unterdessen von Anschütz und Kinnicutt [1]) erhaltenen übereinstimmt, und das auch durch eine analytische Bestimmung der aufgenommenen Bromwasserstoffsäure bestätigt wurde.

Bei 11° gesättigt, enthielt dasselbe 40.8 pCt. Bromwasserstoff, während aus der Gewichtszunahme sich 41.0 pCt. Bromwasserstoff berechnen.

Die entstandene Verbindung, welche sehr nahe einer Formel $(C_2H_4O_2)_2 . HBr$ entsprechen würde, ist jedoch eine sehr lose; sie verliert schon beim Hindurchleiten von trockener Luft nahezu $\frac{2}{3}$ des aufgenommenen Bromwasserstoffs, wie sich aus folgenden tabellarisch zusammengestellten Versuchsresultaten ergiebt.

Zeitdauer und Temperatur des hindurch geleiteten Luftstromes	Durch das Hindurchleiten verursachte Gesammtabnahme in Procenten	Procentgehalt der zurückbleibenden Verbindung an Bromwasserstoff
$\frac{1}{2}$ Stunde bei 11°	14.56	30.6
1 weitere Stunde bei 11°	9.61	24.4
1 - - - 11°	7.64	17.8
1 - - - 14°	5.18	16.2
$1\frac{1}{2}$ - - - 14°	5.59	15.1
1 - - - 30°	14.08	13.2
1 - - - 50—60°	21.80	12.5

Die hier mitgetheilten Zahlen sind ohne weiteres verständlich; sie zeigen, dass die Lösung des Bromwasserstoffs in Essigsäure sich ebenso verhält, wie die in Wasser, dass das Absorptionsvermögen der Essigsäure für Bromwasserstoff abhängig ist von der Temperatur und wahrscheinlich auch von dem Druck, und dass für einen bestimmten Druck ein Mischungsverhältniss zwischen Bromwasserstoff und Essigsäure existirt, welches bei höherer Temperatur als Ganzes übergeht. Den Siedepunkt eines solchen Gemenges zu bestimmen, war nicht möglich, da dazu grössere Quantitäten erforderlich sind, und wir seither nicht in der Lage waren, diese Versuche in grösserem Maasstab zu wiederholen.

Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in Eisessig findet eine wenngleich schwächere Wärmeentwickelung statt. Bei + 4° mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, wird eine stark rauchende Flüssigkeit

[1]) Diese Berichte XI, 1221.

erhalten, welche 21.4 pCt. Salzsäure enthält und die beim Einleiten von trockener Luft den grössten Theil der Salzsäure verliert. Beim raschen Verdunsten der Flüssigkeit auf einem Uhrglase erstarrt ein Theil der Verbindung in Krystallen, die jedoch sehr rasch unter Aufnahme von Feuchtigkeit in eine noch stark salzsäurehaltige Flüssigkeit zerfliessen. Ob die hier entstehenden Krystalle einer bestimmten Verbindung der Essigsäure mit Chlorwasserstoff entsprechen, oder, wie es uns wahrscheinlicher dünkt, ob sie nur von der in Folge des raschen Verdunstens der Salzsäure eingetretenen beträchtlichen Temperaturerniedrigung und dadurch veranlassten Krystallisation der Essigsäure herrühren, bleibt noch genauer zu untersuchen.

Wir haben überhaupt die hier stattfindenden Vorgänge nicht so genau verfolgt, wie bei der Bromwasserstoffsäure, hoffen jedoch in Bälde das noch Fehlende nachholen zu können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, März 1879.

---

192. Carl Hell und O. Mühlhäuser: Ueber die Einwirkung des Broms auf Essigsäure.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

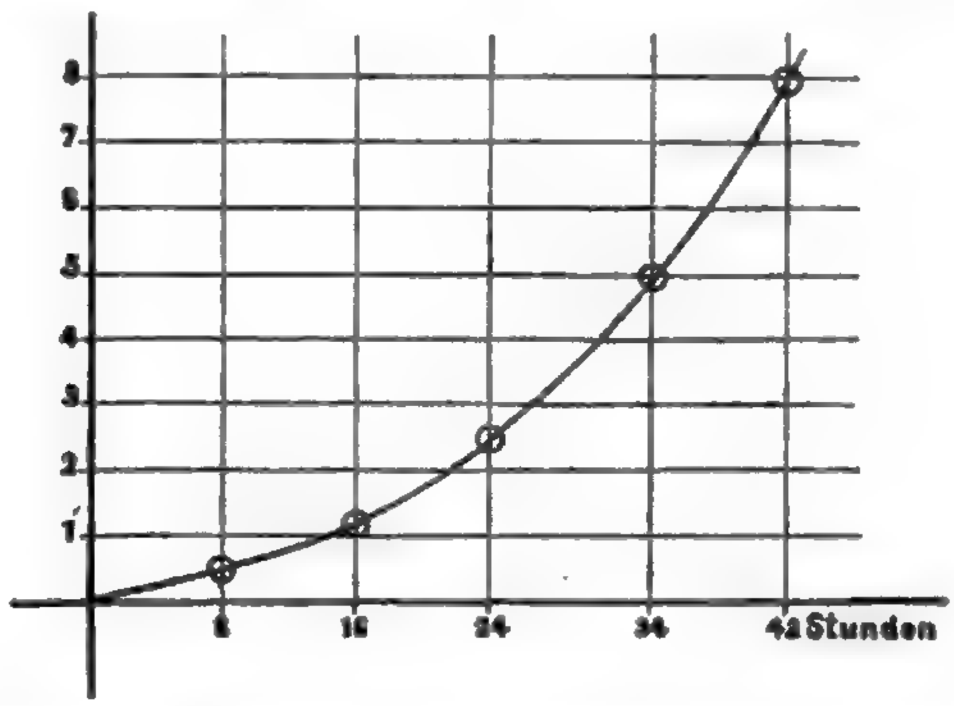
Wie wir schon früher angegeben haben, ist zur Bildung des krystallisirten Additionsproduktes zwischen Brom und Essigsäure die Gegenwart von etwas Schwefelkohlenstoff oder Bromwasserstoff nicht erforderlich, sondern dasselbe bildet sich auch, allerdings viel langsamer, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle Brom und Essigsäure mehrere Tage im Wasserbade erhitzt wird. Die grössere Leichtigkeit, mit welcher sich die Substitution von Wasserstoff durch Brom in der Essigsäure vollzieht, nachdem die krystallisirte Verbindung entstanden ist, hatte uns ferner zu der Annahme veranlasst, dass der Bildung des Substitutionsproduktes die eines Additionsproduktes vorausgehe. Die in einer der vorhergehenden Abhandlungen mitgetheilten Versuche haben jedoch gezeigt, dass zur Bildung des krystallisirten Additionsprodukts die Gegenwart von Bromwasserstoff absolut nothwendig sei, und so schienen, da zwischen Brom und Essigsäure allein eine solche Vereinigung nicht zu Stande kommt, die früheren Voraussetzungen einer Modification zu bedürfen. Man musste sich jetzt die Frage vorlegen, ob beim Erhitzen von Brom und Essigsäure ohne weitere Zuthat die Bildung des krystallisirten Produkts einfach die Folge einer Addition oder der bei einer vorhergehenden Substitution gebildeten Bromwasserstoffsäure sei, mit anderen Worten, ob die entstehende molekulare Verbindung wirklich das Anfangsprodukt der Substitutionswirkung oder nur ein intermediär auftretendes Produkt sei.

Wir haben zu diesem Ende wieder eine Mischung gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure in eine Röhre eingeschmolzen und im Wasserbad mit constantem Niveau mehrere Tage erhitzt, dabei aber von Zeit zu Zeit gewöhnlich von 8 zu 8 Stunden Proben herausgenommen und den Gang des Processes durch eine Bromwasserstoffbestimmung [1]) controlirt.

Unsere hierbei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Dauer der Einwirkung	Aussehen des Röhreninhalts	Bromwasserstoff-procente
8 Stunden	flüssig und undurchsichtig	0.41
16 -	ebenso	1.12
24 -	ebenso	2.38
34 -	theilweise krystallisirt	5.16
42 -	vollständig krystallinisch erstarrt	8.01

Noch übersichtlicher lassen sich dieselben durch eine graphische Darstellung ausdrücken.



Wie man sieht, nehmen die gebildeten Bromwasserstoffmengen in geometrischer Progression zu, wenigstens haben wir dies bis zur Bildung des krystallisirten Additionsprodukts factisch nachgewiesen.

---

[1]) Dieselbe wurde in der Art ausgeführt, dass eine abgewogene Menge der Brommischung in ein Becherglas mit Wasser gebracht und auf dem Wasserbade unter Einblasen von Luft bis zur vollständigen Vertreibung des Broms erhitzt wurde. Wie vergleichende Versuche zeigten, findet hierbei weder ein Verlust von Bromwasserstoff statt, noch ist eine weitergehende Wirkung des Broms auf die unveränderte Essigsäure zu befürchten. Es ist allerdings möglich, dass die durch die Substitution entstandene Bromessigsäure unter Bildung von Glycolsäure und Bromwasserstoff zerfällt, allein es würden dadurch nur die absoluten Mengen des Bromwasserstoffs erhöht, in dem relativen Verhältniss derselben würde keine wesentliche Aenderung eintreten.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass man sich von der Anwesenheit der Bromwasserstoffsäure nicht durch blosses Oeffnen der Röhren über-

Aber auch für die späteren Phasen der Reaction darf, wenn man berücksichtigt, dass nach Bildung der krystallisirten Verbindung die weitergehende Substitution vollends rasch ihrer Vollendung zueilt, die Gültigkeit des hier ausgesprochenen Gesetzes kaum bezweifelt werden.

Setzt man dem Brom-Essigsäuregemisch gleich von Anfang an kleine Mengen von Bromwasserstoffsäure oder solche Körper, welche aus demselben leicht Bromwasserstoff entwickeln können, hinzu, so beschleunigt man die substituirende Wirkung des Broms gleich von Anfang an und zwar ist diese Beschleunigung abhängig von der Menge des zugesetzten Bromwasserstoffs. Fragt man sich nach der Ursache des günstigen Einflusses, den das Vorhandensein des Bromwasserstoffs auf die substituirende Wirkung des Broms auszuüben vermag, so liegt es nahe, eine Erklärung dafür in der durch die Gegenwart von Bromwasserstoff ermöglichten Bildung eines Additionsproduktes von Brom und Essigsäure zu suchen, innerhalb welchem in Folge der grösseren Nähe der Moleküle die Einwirkung des Broms auf den Wasserstoff leichter stattfinden kann. Auf der anderen Seite ist aber das Vorhandensein des Bromwasserstoffs durch die vorausgegangene, substituirende Wirkung des Broms bedingt. Die Substitution muss daher den ersten Anstoss zu den hier sich abspielenden Vorgängen geben, und dieser erfolgt, wie unsere Versuche zeigen, ausserordentlich langsam. Hat sich aber einmal die geringste Menge Bromwasserstoff gebildet, dann muss die Reaction in steigender Progression sich vollziehen, wie sich leicht aus folgender Betrachtung ergiebt. Denken wir uns, es wirke auf irgend eine Weise veranlasst, 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigsäure substituirend ein, so ist damit auch die Bildung von 1 Mol. des Additionsproduktes gegeben. Die Bromwasserstoffsäure bringt die Bromatome in nähere Berührung mit der Essigsäure und die Substitution von Wasserstoff durch Brom findet nun leichter statt. Es werden jetzt zwei Moleküle Bromwasserstoff, ein neu gebildetes und ein schon vorhandenes in Freiheit gesetzt, welche die Bildung von 2 Mol. des Additionsproduktes zur Folge haben. Diese liefern nach der Substitution 4 Mol. Bromwasserstoff, die durch diese 4 Mol. Bromwasserstoff entstandenen 4 Mol. Additionsprodukt, 8 Mol. Bromwasserstoff u. s. f. in steigender Progression ganz den thatsächlich gefundenen Verhältnissen entsprechend.

Die hier mitgetheilten Versuche sind in mannigfacher Beziehung sehr lehrreich. Sie bestätigen einmal einestheils, dass eine Verbindung

---

zeugen kann, da einestheils in Folge der Absorption der Bromwasserstoffsäure durch die Essigsäure, anderntheils durch das Eingehen des Bromwasserstoffs in das krystallisirte Additionsprodukt ein Druck nicht wahrzunehmen ist, selbst wenn 8 und mehr Procent Bromwasserstoff gebildet sind. Es war gerade dieser mangelnde Druck, welcher uns bei früheren Versuchen das Auftreten der Bromwasserstoffsäure gänzlich übersehen liess.

zwischen Brom und Essigsäure ohne die Gegenwart von Bromwasserstoff nicht stattfindet — es ist kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass erst, nachdem sich die zu der Verbindung

$$(C_2 H_4 O_2 . Br_2)_4 HBr$$

nöthigen 8 pCt. Bromwasserstoff gebildet hatten, der Röhreninhalt vollkommen krystallinisch erstarrt war — anderntheils geben dieselben einige nicht unwichtige Aufschlüsse über die „Geschwindigkeit" einer chemischen Reaction. Sie zeigen, dass der Verlauf eines höchst einfach erscheinenden Vorganges, wie die Bildung eines Substitutionsproduktes der Essigsäure, doch nicht so einfach ist, sondern dass derselbe, wir möchten sagen, an gewisse statische Momente geknüpft ist, die wahrscheinlich auch bei anderen Substitutionserscheinungen und ähnlichen chemischen Reactionen in analoger Weise auftreten und bis jetzt nur der Beobachtung entgangen sind.

Stuttgart, chem. Laborat. der Polytechnikums, März 1879.

193. Alex. Naumann: Ueber Chloralhydrat.

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Zersetzung des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergang in Dampfform sind in letzterer Zeit mehrere Belege beigebracht worden [1]). Dieselben wurden aber auch hartnäckig bestritten [2]). Hierbei handelt es sich nicht sowohl um das Verhalten des Chloralhydrats an sich, sondern um die weitaus wichtigere Frage der Allgemeingiltigkeit des Avogadro'schen Gesetzes.

Desshalb habe ich noch ein weiteres Verfahren eingeschlagen zum Erweis der Spaltung des Chloralhydrats in Chloral und Wasser. Dasselbe besteht ganz einfach in der theilweisen Destillation von reinem Chloralhydrat und der Untersuchung der Zusammensetzung der Destillate und Rückstände. Bei solchem Vorgehen kann der Einwurf der Einwirkung einer fremden Substanz, wie des oxalsauren Kalis, nicht gemacht werden, welchen Troost gegenüber den angeführten Versuchen von Wurtz erhoben hat, die übrigens für mich und gewiss auch für viele Andere vollständig beweisend sind.

Spaltet sich durch die Destillation das Chloralhydrat, dessen Siedepunkt zu 96° bis 98° angegeben wird, beim Uebergang in die Dampfform in Chloral und Wasser, so war zu erwarten, dass bei einer durch die Wärmeentziehung im Steigrohr stattfindenden Zurückführung eines grösseren Bruchtheils des Dampfgemisches in die flüssige

[1]) Alex. Naumann, diese Berichte X, 456; Ad. Wurtz, Compt. rend. 1877, Bd. 84, 977; 1878, Bd. 86, 1170; Moitessier und Engel, Compt. rend. 1878, Bd. 86, 971.

[2]) L. Troost, Compt. rend. 1877, Bd. 84, 108; 1878, Bd. 86, 1896, 1021.

Form ausser der Rückbildung von Chloralhydrat auch die Bildung von flüssigem Wasser wegen seines höheren erst bei 100° liegenden Siedepunkts in stärkerem Verhältniss stattfinden müsse, als die Bildung von flüssigem, schon bei 94.5° siedendem Chloral. Mit dem uncondensirten Dampfgemisch musste also ein Ueberschuss von Chloral in das Kühlrohr und von da in die Vorlage gelangen, während ein Ueberschuss von flüssigem Wasser aus dem Steigrohr in das Destillationsgefäss zurückkehren musste.

Diese Vermuthung wurde vollkommen bestätigt durch die vorgenommenen Analysen der Destillate und der Rückstände. Da das eine Spaltungsprodukt des Chloralhydrats C_2HCl_3O, H_2O, nämlich das Wasser, chlorfrei ist und in dem anderen, dem Chloral, C_2HCl_3O, sämmtliches Chlor des ursprünglichen Chloralhydrats enthalten ist, so schien die Ausführung von Chlorbestimmungen am geeignetsten, um über die Zusammensetzungsänderungen von Destillaten und Rückständen Auskunft zu erhalten.

Für die Chlorbestimmungen wurde von der Substanz der Destillate oder Rückstände in geschmolzenem Zustande in gewogene Glasfläschchen mit Glasstopfen eingefüllt und diese nach abermaligem Wägen in Glasröhren mit chlorfreier Natronlauge eingeschmolzen. Nachdem dann durch Schütteln der Stöpsel vom Fläschchen entfernt worden war, zersetzte die eindringende Natronlauge sofort das Chloralhydrat unter Abscheidung von kleinen Tröpfchen von Chloroform, dessen weitere Umsetzung unter Bildung von Chlornatrium durch längeres Einlegen der Röhren in siedendes Wasser bewirkt wurde. Nach Uebersättigen des Röhreninhalts mit Salpetersäure und Abfiltriren von dem Glasrohr entstammender Kieselsäure wurde das Chlor in gewöhnlicher Weise als Chlorsilber bestimmt. Nach diesem Verfahren ergab das zu den Versuchen angewandte Chloralhydrat 64.30 pCt. Chlor, während C_2HCl_3O, H_2O 64.35 pCt. verlangt.

Aus den gefundenen Chlorgehalten A der Destillationsrücksände und Destillate wurde der Procentgehalt an überschüssigem Wasser x und derjenige an überschüssigem wasserfreiem Chloral y berechnet nach den Formeln:

$$x = 100 - \frac{165.5\,A}{106.5} = 100 - 1.554\,A;$$

$$y = \frac{147.5 \,.\, 165.5\,A}{106.5 \,.\, 18} - \frac{100 \,.\, 147.5}{18} = 12.734\,A - 819.4.$$

Dieselben leiten sich leicht ab aus den Molekular- und Atomgewichten $C_2HCl_3O, H_2O = 165.5$; $C_2HCl_3O = 147.5$; $H_2O = 18$; $Cl_3 = 106.5$ und den hiernach sich ergebenden Ansätzen

$$x \,.\, 0 + (100 - x) \,.\, \frac{106.5}{165.5} = A;$$

$$y \,.\, \frac{106.5}{147.5} + (100 - y) \,.\, \frac{106.5}{165.5} = A.$$

Bei den verschiedenen Versuchsreihen zeigten die einzelnen Destillationen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit und mit verschieden beschaffenen Aufsatzröhren, zum Theil mit Kugeln und mit Platindrahtnäpfchen, ausgeführt wurden, folgenden allgemeinen Verlauf. Das Sieden des Chloralhydrats begann bei um so niedriger Temperatur, je geringer der Barometerstand war und je langsamer bei kleingeschraubter Flamme destillirt wurde. Während desselben stieg die Temperatur allmählich je nach Umständen bis um 3.8°. Unter sonst gleichen Verhältnissen lag die Endtemperatur natürlich um so niedriger, je kleiner der abdestillirte Bruchtheil war. Das allmähliche Steigen des Siedepunkts erklärt sich durch die stetig zunehmende Anreicherung an Wasser im Siedegefäss, welche bis zu 16.8 pCt. beobachtet wurde.

Die Gegenwart von überschüssigem Wasser in den Destillationsrückständen wurde noch durch einen besonderen Vergleichsversuch bestätigt. Die chlorärmeren Rückstände erstarren nach dem Erkalten nicht vollständig. Eine bei 8.5° von der Krystallmasse abgegossene Flüssigkeit ergab 48.6 pCt. Chlor, entsprechend 75.5 pCt. Chloralhydrat. Eine bei 9.5° gesättigte Lösung von Chloralhydrat in Wasser ergab 48.9 pCt. Chlor, entsprechend 76.0 pCt. Chloralhydrat. Hiernach darf die von dem nur theilweise krystallisirten Destillationsrückstand abgegossene Flüssigkeit als eine gesättigte Lösung von Chloralhydrat in Wasser angesprochen werden. Andererseits lassen die Destillate die Gegenwart von freiem Chloral erschliessen z. B. aus dem starken Angreifen der Athmungswerkzeuge und der Korke.

Nachfolgende tabellarische Zusammenstellung von Versuchsergebnissen belegt die vorstehenden Behauptungen und erweist den **Zerfall des Chloralhydrats in Chloral und Wasser beim Uebergang in Dampfform**, da ohnehin die beobachteten Dampfdichten des Chloralhydrats, 2.76 bei höherer Temperatur (Dumas), sowie 2.81 bei 100° und 2.83 bei 78.5° (Alex. Naumann), einer vollständigen Zersetzung in C_2HCl_3O und H_2O entsprechen, welche 2.86 verlangt, während der unzersetzten Verbindung (C_2HCl_3O, H_2O) die doppelte Dichte 5.72 zukommen müsste. Auch überhebt die Tabelle der weiteren Erörterung einiger nahe liegender Folgerungen bezüglich des Verhaltens des Chloralhydrats beim Destilliren.

Nachdem die vorbeschriebenen Versuche nahezu abgeschlossen waren, sind complicirtere Destillationsverfahren veröffentlicht worden von Engel und Moitessier[1]) und von E. Wiedemann und R. Schulze[2]). Erstere haben mit Chloroform gemischtes Chloralhydrat destillirt und aus der anfänglichen Trübung und nachherigen Scheidung des Destillats in zwei Schichten auf die Gegenwart von Wasser und hiernach auf die

---

[1]) Compt. rend. 1879, Bd. 88, 285.
[2]) Ann. Phys. (2), 6, 293.

Destillationstemperaturen des Chloralhydrats und Zusammensetzung der Destillate und Destillationsrückstände.

Nummer der Versuchsreihe	Barometerstand mm	Aufsatzrohr mit	Destillationsgeschwindigkeit in 1 Minute	abdestillirter Bruchtheil	Zwischen den Temperaturen	angewandte Menge	Destillate: bei den Temperaturen	Destillate: Gehalt an Chlor	Destillate: Gehalt an überschüssigem Chloral	Destillate: Gehalt an überschüssigem Wasser	Destillationsrückstände: bei der Temperatur	Destillationsrückstände: Gehalt an Chlor	Destillationsrückstände: Gehalt an überschüssigem Wasser	Rückständiger Bruchtheil
I	735.5	2 Kugeln, 5 Näpfchen	1.36 g	0.77	92.7—96°	168g	93° 95.8°	67.3% 62.6	37.6% —	— 3.0%	96°	58.9%	8.5%	0.33
II	738	desgl.	gering	fast 1/3	93.7—94°	—	93.7—94°	67.6	41.4	—	94°	61.9	4.1	völlig 1/3
III	739.5	ohne	—	—	93.5—97°	—	—	—	—	—	97°	59.4	8.0	—
IV	748.5	desgl.	1.96 g	0.63	94.5—96°	94	94.6° 95.5°	67.6 65.5	41.4 14.7	— —	96°	60.9	5.6	0.37
V	750	2 Kugeln	3.18	0.87	94—96.6°	145	96.6°	60.0	—	7.0	96.6°	58.9	8.6	0.13
VI	740	desgl.	2.3	0.87	—96.5°	530	96.5°	59.0	—	8.5	96.5°	56.4	12.6	0.13
VII	737	desgl.	0.78 0.47 0.43	0.55 0.19 0.10	92.7—94.7° 94.7—95.9° 95.9—96.5°	150	92.7-96.5°	—	—	—	94.7° 95.9° 96.5°	59.9 56.0 53.7	7.2 13.2 16.8	0.45 0.26 0.17

Zersetzung des Chloralhydrats geschlossen. Letztere haben die Dämpfe von Chloralhydrat durch eine Asbestschicht diffundiren lassen und aus Bestimmungen des Kohlenstoffgehalts und Wasserstoffgehalts des Destillats in letzterem auf überschüssiges Wasser geschlossen, welches wegen seines geringeren Molekulargewichts 18 rascher durch den Asbestpfropf geht als das andere Zersetzungsprodukt Chloral von dem Molekulargewicht 147.5.

Sonach wäre eine in letzterer Zeit wieder einmal behauptete Ausnahme vom Avogadro'schen Gesetz wiederum beseitigt, und zwar durch im Endergebniss übereinstimmende mehrseitige Untersuchungen nach verschiedenen Verfahrungsweisen.

Giessen, April 1879.

---

194. Julius Donath: Die specifische Wärme des Uranoxydoxyduls und das Atomgewicht des Urans.

[Mitgetheilt aus einer der Wiener Akademie der Wissenschaften am 17. April vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Feststellung der Atomgrösse des Urans dient bisher als einzige Grundlage die specifische Wärme einer Substanz, welche zur Zeit, als Regnault[1]) dieselbe in den Kreis seiner umfassenden Untersuchungen über specifische Wärme gezogen hatte, für metallisches Uran angesehen wurde. Péligot erkannte dieselbe jedoch 1841 als Oxydul, nachdem ihm die Darstellung des Metalls durch Erhitzen des Chlorurans mit Natrium und Chlorkalium gelungen war.

Unter der Annahme, dass Regnault Uranoxydul — sogenanntes schwarzes Uranoxyd — untersucht hatte[2]), leitet Lothar Meyer[3]) aus der specifischen Wärme desselben, welche Regnault zu 0.062 fand, für das Atomgewicht des Urans = 180 die Molekularwärme 25.3 ab, nahe übereinstimmend mit der von Fe_2O_3, Cr_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 und Bi_2O_3. Dieses hohe Atomgewicht würde auch, wie derselbe Autor hervorhebt, in Einklang stehen mit dem hohen specifischen Gewicht des Urans, welches Péligot, Menier zu 18.4, 18.33 gefunden haben.

Zur Prüfung dieses Atomgewichtes bestimmte ich nun mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters die specifische Wärme des Uranoxydoxyduls, die, wie ich gleich hier erwähnen will, zu einem anderen

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. LXXIII, Janv. 1839.

[2]) Das in unseren chemischen Preiscouranten als Uranium metallicum figurirende, dunkle Pulver ist, wie ich mich überzeugen konnte, ebenfalls nichts anderes als Uranoxydul.

[3]) Ann. Chem. Pharm. VII Suppl. 1870, 363.

Ergebniss geführt hat. Dasselbe soll hier in Kürze mitgetheilt werden.

Das Oxyduloxyd wurde aus reinem, essigsauren Uranoxyd dargestellt. Im Wasserstoffstrom zu Oxydul reducirt, gaben 1.30675 g Oxydul nach dem Behandeln mit Salpetersäure und Glühen 1.35525 (ber. 1.358) g Oxyduloxyd = 99.79 pCt. des ursprünglich angewandten Ur_3O_4.

Der mit destillirtem Wasser direct ermittelte Werth einer Calorie (d. i. die zur Temperaturerhöhung von 1 g Wasser von 0° auf 1° C. nöthige Wärmemenge) ergab

I.	II.	Mittel
7.9337	7.8744	7.90407 = Ww

corr. Scalentheilen.

Zur Controlle dieser Grösse wurde aus dem der Volumeinheit meines Scalenrohres v = 0.000143569 ccm entsprechenden Gewichtsmenge geschmolzenen Eises p = 0.00158287 g, ferner der Schmelzwärme des Eises l = 80.025 (Bunsen), die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C. (C) berechnet:

$$C = pl\,Ww = 1.0058,$$

welcher Werth mit dem Regnault'schen 1.0050 eine befriedigende Uebereinstimmung zeigt.

Das Glas zeigte in 2 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen die specifische Wärme = 0.193029.

Die specifische Wärme (S) in je 2 Versuchen von 2 verschiedenen Proben des Ur_3O_4 fand ich:

$$S = \begin{cases} 0.07994 \text{ (Versuch I)} \\ 0.07968 \text{ (- II)} \\ 0.08005 \text{ (- III)} \\ 0.07948 \text{ (- IV)} \end{cases} \text{Mittel: } 0.07979.$$

Setzt man die durchschnittliche specifische Wärme des Sauerstoffs in den starren Verbindungen = 0.25, dann berechnet sich die specifische Wärme des Urans zu 0.0497. Das Produkt dieser Grösse in 120 als Atomgewicht giebt die Atomwärme des Urans 5.96, als die um die Zahl 6 liegende Atomcapacität der Metalle.

Der obige Mittelwerth für die specifische Wärme des Uranoxydoxyduls dürfte vielleicht eher etwas zu klein als zu gross ausgefallen sein.

Somit wäre das frühere Atomgewicht des Urans, welches (wegen O = 16) das Doppelte des alten Aequivalentgewichtes darstellt, wieder rehabilitirt. Für das Atomgewicht 120 spricht noch, wie ich hervorheben möchte, die Einfachheit der chemischen Formeln. Für Ur = 180 ist die Formel des Oxyduls (sogenannten schwarzen Oxydes, dessen Farbe eigentlich dunkelbraun ist,) Ur_2O_3, die des Oxyduloxydes

(grünen Oxydes) UrO_2 und endlich die des Oxydes (gelben Oxydes) Ur_4O_9, welches ganz ungewöhnlich zusammen gesetzte, basische Oxyd so wohl charakterisirte, beständige Salze bilden soll, wie es die gelben Uranoxydsalze sind. Bei der Annahme des Atomgewichtes 120 entfällt letztere ungewöhnliche Formel und man hat die ursprünglichen, noch jetzt gebräuchlichen: UrO, Ur_3O_4 und Ur_2O_3.

Die Molekularwärme von Ur_3O_4 beträgt demnach $3 \times 5.96 + 4 \times 4 = 33.9$ und liegt innerhalb der Werthe für die übrigen Oxyduloxyde, wie die folgende kleine Tabelle zeigt:

	Spec. Wärme	Molekularwärme
Fe_3O_4, Magneteisenstein	0.1641	38.1 (Neumann)
	0.1678	38.9 (Regnault)
	0.156	36.2 (Kopp)
Ur_3O_4, Uranoxydoxydul	0.0798	33.9
$Mg_{\frac{1}{2}}Fe_{\frac{1}{2}}Cr_{\frac{3}{2}}Al_{\frac{1}{2}}O_4$, Chromeisenstein .	0.159	31.2 (Kopp)
$MgAl_2O_4$, Spinell	0.194	27.7 (Kopp).

Es wäre jetzt um so erwünschter die specifische Wärme des metallischen Urans kennen zu lernen, welches, statt nach der Methode von Péligot, vielleicht zweckmässiger aus einer wässerigen Uranchlorürlösung durch Elektrolyse zu erhalten wäre, wie es bei den übrigen Metallen dieser Gruppe, insbesondere dem Chrom und Mangan [1]), gelungen ist.

Ein anderer indirekter Weg wäre die Bestimmung der Dampfdichte des Uranchlorides, wie es beim Eisen- und Aluminiumchlorid geschehen ist.

Hier möchte ich noch einige Bemerkungen über das Bunsen'sche Eiscalorimeter hinzufügen.

Nach der Bildung des Eiscylinders und Umhüllung desselben mit Schnee braucht man gewöhnlich 4—5 Tage, bis die Temperatur im Apparat constant wird; doch geschah es in einem Falle, wo die Zimmertemperatur ungefähr 8° C. war, dass das Quecksilber eine Woche lang ein bedeutendes Gefrieren im Apparat anzeigte. Der Fadengang wies aber auch im Verlauf der Beobachtungen zuweilen bedeutende Schwankungen, für welche ich vergeblich eine Ursache ausfindig machen wollte; denn ich konnte nicht selten constatiren, dass trotz mässiger Verunreinigung des Schnees mit Staub, der auf die Dauer von einem grösseren Vorrath doch nicht leicht abzuhalten ist, der Fadengang Null war. Ebenso war manchmal bei sonnigem Wetter (das Beobachtungszimmer war leider südlich gelegen) der Gang sehr gering, während Tags darauf bei bedecktem Himmel und niedriger Temperatur keine Beobachtung angestellt werden konnte.

[1]) Bunsen (Pogg. Ann. 91, 619; Jahresber. 1854, 319 u. 320.)

Wichtig schien es mir, beim Nachfüllen eine direkte Berührung des frischen Schnees mit dem Eiscalorimeter zu vermeiden. Beim Zusammenstampfen des durch Schmelzen locker gewordenen Schnees streiche man den alten Schnee möglichst dicht an den Apparat an und fülle von den Seiten her nach. So oft frischer Schnee direkt mit dem Calorimeter in Berührung kam, war regelmässig ein stärkeres Gefrieren in demselben die Folge. Das dichte Anliegen des Schnees ist schon deshalb nothwendig, um die Bildung von Höhlungen zu vermeiden, in denen Luft circuliren könnte, die nur schwierig die Temperatur des Schnees annimmt.

Vollständig unbrauchbar wird das Calorimeter, wenn der Eiscylinder, welcher, wie ich fand, parallel der Eprouvettenwandung abschmilzt, soweit defect geworden ist, dass er die Eprouvette nicht mehr umschliesst. Dies macht sich beim Versuche durch das träge Zurückziehen des Quecksilberfadens bemerklich. Es empfiehlt sich daher, nach etwa 20—30 Versuchen die Richtigkeit der Angaben durch eine Substanz von bekannter specifischer Wärme zu prüfen.

Die bedeutenden Schwierigkeiten, welche die Handhabung des Eiscalorimeters bietet, betonen auch L. F. Nilson und Otto Pettersson[1]). Sie konnten mit dem in reinen Schnee getauchten Instrumente keine genauen Resultate erhalten und senkten deshalb dasselbe nach Schuller und Wartha in Wasser, welches durch eine an den Wänden des äusseren Gefässes angefrorene, dicke Eiskruste auf 0° erhalten wurde. Aber auch hierbei soll eine Zimmertemperatur unter 2° erforderlich sein.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, 12. April 1879.

---

195. Julius Donath: Notiz über die Darstellung des Bariums aus Bariumamalgam.

[Vorgelegt der Wiener Akademie der Wissenschaften am 17. April.]
(Eingegangen am 19. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Böttger machte zuerst die interessante Beobachtung[2]), dass Barium- und Strontiumsalze sich in wässerigen Lösungen mit Natriumamalgam zu den Amalgamen der betreffenden Metalle umsetzen.

Crookes, der, wie es scheint, von dieser Beobachtung keine Kenntniss hatte, veröffentlichte[3]) eine Darstellungsweise des Bariums aus dem Amalgam, worüber ich folgendes bemerken will.

Behufs Darstellung des Bariumamalgams trägt man bekanntlich 4—6 procentiges Natriumamalgam in gesättigtes, wässeriges, etwas

---

[1]) Ueber die specifische Wärme des Berylliums. (Diese Berichte XI, 381.)
[2]) Journal für pract. Chem. 3, 283.
[3]) Jahresber. 1862, 126.

über 90° erhitztes Chlorbarium, wobei nur ein Theil des Natriums durch Barium ersetzt wird, während der andere beträchtliche Theil Wasserstoff entwickelt. Nach wiederholtem Auskochen des Bariumamalgams mit frischer Chlorbariumlösung, Kneten unter kaltem Wasser, Abpressen von überschüssigem Quecksilber und Feuchtigkeit, erhält man es ziemlich fest, krystallinisch, silberglänzend, an der Luft nur langsam anlaufend und in kaltem Wasser nur sehr schwach Wasserstoff entwickelnd. Hierauf wird das Amalgam in ein kurz und stumpfwinkelig abgebogenes, schwer schmelzbares Glasrohr gebracht, dessen kurzer Schenkel mit Drahtnetz umwunden wird, und mit rectificirtem Steinöl bedeckt. Um jeden Zutritt der äusseren Luft auszuschliessen, erhitzte ich dasselbe in einer Atmosphäre von sorgfältig getrocknetem Wasserstoff, der in die ebenfalls petroleumhaltige Vorlage geleitet wurde. Da das beim Schmelzen den Grund der Röhre ausfüllende Amalgam dieselbe leicht zum Springen bringt, so ist es räthlich, das Abdestilliren des Quecksilbers in mehreren Fractionen vorzunehmen. Nachdem nämlich der grössere Theil des Quecksilbers übergegangen, wird die Destillation unterbrochen, der Theil des das Amalgam umschliessenden Glasrohrs vorsichtig abgesprengt, das nun sehr harte und spröde Amalgam rasch mit dem Hammer zerkleinert und einer zweiten, eventuell dritten Destillation unterworfen.

Die Eigenschaften, welche Crookes von dem auf diese Weise gewonnenen Körper angiebt, kann ich vollinhaltlich bestätigen. Er läuft leicht an der Luft grau an, ja er ist vielleicht sauerstoffbegieriger als die Alkalimetalle, und zerfällt allmälig zu Baryt; in der Hand gehalten, erwärmt er sich ganz bedeutend, unter Steinöl geritzt, zeigt er weissen Metallglanz; eine besonders schöne, silberglänzende Oberfläche erzeugt man durch Eintauchen in schwach salzsaures Wasser. Er geht in Wasser und concentrirter Schwefelsäure unter, heftig Wasserstoff entwickelnd, und färbt die Flamme grün.

Dieser Körper ist nun keineswegs Barium, sondern ein bariumreiches Amalgam, in dessen verschiedenen Proben ich 62—77 pCt. Quecksilber fand.

Ich kann noch hinzufügen, dass man selbst im nahezu weissglühenden Porcellanrohr kein reineres Präparat erhält. Ich bekam wohl mehrmals bronzefarbige, zusammengeschmolzene Kugeln oder ebenso gefärbte Stückchen, aber diese Farbe war nur den oberflächlichsten Schichten eigen, die vielleicht unter Einwirkung einer sehr hohen Temperatur entquickt wurden; doch waren sie im Innern grau und hinterliessen in Wasser ebenfalls Quecksilber.

Diese gelbe Farbe ist die des reinen Bariums, wie Bunsen und Matthiessen [1]) für das aus den geschmolzenen Chloriden elektro-

[1]) Jahresber. 1855, 328.

lysirte Barium und Calcium angeben, während alle Angaben von silberweisser Farbe zuverlässig nur für das Amalgam zutreffen. Bunsen [1]) stellte schon 1854 aus Calcium- und Bariumamalgam die betreffenden Metalle dar, indem eine von einem dichten Strom durchflossene, amalgamirte Platinelektrode in einen schwach salzsauren, wässerigen, auf 100° erwärmten Brei von Chlorbarium oder Chlorcalcium gesenkt wurde. Bariumamalgam wurde auf diese Weise leicht in Mengen von 1 g fest, silberweiss, krystallinisch erhalten. Im ausgeglühten Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrom erhitzt, erscheint das Metall als „eine poröse, aufgeblähte, dunkel angelaufene Masse, in deren Blasenräumen oft eine silberweisse, metallglänzende Oberfläche sichtbar ist." Von dem auf diese Weise gewonnenen Calcium giebt Bunsen an, dass es etwas Quecksilber enthält. Zweifellos gilt dies auch für jenes Barium.

Aus diesem Grunde wird auch wahrscheinlich durch die Methode von S. Kern [2]) — Erhitzen von Bariumoxyd oder besser von Jodbarium mit Natrium, Ausziehen mit Quecksilber und Destilliren des Amalgams — kein besseres Resultat zu erzielen sein. Das Barium ist demnach nur noch durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides am reinsten zu erhalten.

Graz, Polytechnikum. Laborat. d. Prof. Maly.

---

196. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation von Chinolin vermittelst Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 21. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzterer Zeit sind die Oxydationsprodukte der Chinaalkaloide von verschiedenen Seiten untersucht [3]), und dabei Säuren erhalten worden, welche sich vom Chinolin oder vom Pyridin ableiten. Speciell für das Cinchonin wurde nachgewiesen, dass dieses sowohl Chinolinmonocarbonsäure als Tricarbopyridinsäure liefern kann.

Diese Resultate machen es wahrscheinlich, dass das Chinolin in naher Beziehung zum Pyridin steht. Es ist uns nun gelungen, diese Ansicht experimentell zu bestätigen. Wird das Chinolin mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat kochend oxydirt, so erhält man eine Säure, welche nach Analyse und Eigenschaften als Dicarbopyridinsäure $C_7H_5NO_4$ anzusprechen ist.

---

[1]) Briefl. Mittheil, Pogg. Annal. 91, 623.

[2]) Jahresber. 1875, 198

[3]) Weidel, Liebig's Ann. 173, 76. — Ramsay, diese Ber. XI, 324 und XII, 392. — Koenigs, diese Ber. XII, 97. — Hoogewerff und van Dorp, diese Ber. XII, 158. — Skraup, diese Ber. XII, 230.

Diese krystallisirt in kurzen, glänzenden Prismen, welche wasserfrei sind und bei 222—225° schmelzen, nachdem sie schon vorher sich allmälig dunkler gefärbt haben[1]).

Die Säure löst sich in Wasser und Spiritus in der Kälte schwer, beim Erwärmen reichlicher, in Aether und Benzol ist sie sehr schwer löslich.

Von den Salzen haben wir bislang die normalen Barium- und Silbersalze untersucht. Sie werden aus der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung durch essigsaures Barium resp. salpetersaures Silber gefällt. Beide bilden gallertartige Massen, welche bei Wasserbadwärme krystallinisch werden. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit den Formeln $C_7H_3NO_4Ba$ und $C_7H_3NO_4Ag_2$ übereinstimmen.

Zur Gewinnung der Säure benutzt man am Besten ihre Eigenschaft, ein schwerlösliches, neutrales Silbersalz zu bilden. Die Ausbeute betrug bislang ungefähr 34 pCt. des angewandten Chinolins, wird sich aber wohl noch höher stellen.

Erhitzt man das Kalksalz der Säure mit überschüssigem Kalk, so erhält man ein alkalisch reagirendes Destillat, das den Geruch der Dippel'schen Basen zeigt.

Von anderen Oxydationsprodukten haben wir vorläufig nur Ammoniak constatirt, das in ziemlich erheblichen Mengen auftritt.

Unsere Säure scheint nicht identisch zu sein mit einer der drei von Ramsay[2]) beschriebenen, bei der Oxydation von Picolin und Lutidin erhaltenen Dicarbopyridinsäuren[3]).

Dewar[4]) hat vor Kurzem aus Chinolin aus Theer bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_9NO_3$ erhalten, welche ein Zwischenprodukt zu sein scheint. Er verwendet auf 1 Theil Base 3 Theile Kaliumpermanganat, während bei uns das Verhältniss ungefähr wie 1 : 12 ist. Wir haben bei diesen Versuchen ebenfalls Steinkohlentheerchinolin benutzt.

Wir werden jetzt auch Chinolin aus Cinchonin der Oxydation unterwerfen und beide Säuren genau vergleichen.

Rotterdam/Amsterdam, im April 1879.

---

[1]) Diese Färbung deutet darauf hin, dass vor dem Schmelzen Zersetzung stattfindet. Vielleicht geht die Säure dabei in die Monocarbopyridinsäure über, welche zuletzt von Laiblin (diese Ber. X, 2186) untersucht wurde; diese zeigt den nämlichen Schmelzpunkt.

[2]) Journ. Chem. Society 196, 262.

[3]) Eine andere Dicarbopyridinsäure wurde von uns aus der Tricarbopyridinsäure erhalten, welche in einer vorigen Notiz beschrieben wurde, und zwar durch Erhitzen auf 185—190°. Diese Dicarbonsäure, über welche wir in Kurzem Näheres mitzutheilen beabsichtigen, schmilzt bei 254° und giebt mit essigsaurem Kupfer in der Hitze einen Niederschlag, der beim Erkalten verschwindet.

[4]) Jahresber. f. Chem. 1877, 445.

197. M. Conrad: Darstellung einfach und zweifach organisch substituirter Malonsäuren.

[Aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die beim Acetessigester mögliche Substituirbarkeit eines mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatoms durch Metalle rührt nach der zuerst von Wislicenus ausgesprochenen Ansicht[1]) davon her, dass dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem diese Anlagerung von Metallen stattfindet, ausserdem noch direct mit zwei Carboxylgruppen vereinigt ist. Trifft diese Erklärungsweise zu, so folgt daraus unmittelbar, dass auch in den Malonsäurealkylestern an demselben Kohlenstoff, welcher die zwei Carboxylgruppen enthält, die Anlagerung von Metallatomen für Wasserstoff möglich sein muss.

Von diesem Gedanken geleitet, habe ich schon vor längerer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Wislicenus die Darstellung eines Natriummalonsäureesters versucht und mittels desselben die Synthese des Aethylmalonsäureesters ausgeführt. In letzterer Zeit habe ich die zu diesem Untersuchungskreise gehörigen Arbeiten wieder aufgenommen und dabei verschiedene Resultate erzielt, die ich hier vorläufig in Kürze mittheilen möchte.

Die gewöhnliche Darstellungsweise der Malonsäure lieferte mir, wie es auch anderwärts angegeben wird, keine günstige Ausbeute. Da mir dieses Verfahren überhaupt nicht rationell erschien, indem aus der Monochloressigsäure zuerst der Aethylester dargestellt wird, um ihn gleich hernach unter Entwickelung von Blausäure mittelst Cyankalium zu verseifen, so zog ich vor, einen andern Weg einzuschlagen und arbeite jetzt nach folgendem Verfahren.

Man löst Monochloressigsäure in etwas Alkohol und neutralisirt dieselbe bei guter Kühlung mit verdünnter Natronlauge. Bringt man dazu die auf die angewandte Monochloressigsäure berechnete Menge von in Wasser gelöstem Cyankalium hinzu, so vollzieht sich die Umsetzung zu cyanessigsaurem Alkali unter bedeutender Erwärmung und wird durch mehrstündiges Erhitzen zu Ende geführt. Bei nachherigem Zusatz derselben Quantität Natronlauge, die vorher zur Neutralisation der Monochloressigsäure erforderlich war, tritt nach einigen Minuten unter plötzlichem Aufkochen eine reichliche Ammoniakentwickelung auf. Ist durch fortgesetztes Kochen alles Ammoniak vertrieben, so wird aus der mit Salzsäure neutralisirten Lösung durch Chlorcalcium die Malonsäure abgeschieden.

Zur Darstellung des Malonsäureäthylesters stelle ich nicht erst die reine Säure dar, sondern erhitze das Calciumsalz auf ungefähr

[1]) Annalen der Chemie 186, 182.

150°, setze dann beiläufig die vierfache Menge von dem zur Esterbildung nothwendigen absoluten Alkohol und die auf das Calcium berechnete Menge concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitze die Mischung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ungefähr vierundzwanzig Stunden. Auf diese Weise erhält man nach der Filtration und dem Auspressen des Calciumsulfats eine Flüssigkeit, aus der, nachdem der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade abdestillirt ist, auf Zusatz von Wasser der bei 196° siedende Malonsäureäthylester [1]) abgeschieden wird. — Diese Darstellungsweise bietet keine Schwierigkeiten, lässt sich in kürzester Zeit ausführen und liefert ungefähr 40—50 pCt. der theoretischen Ausbeute.

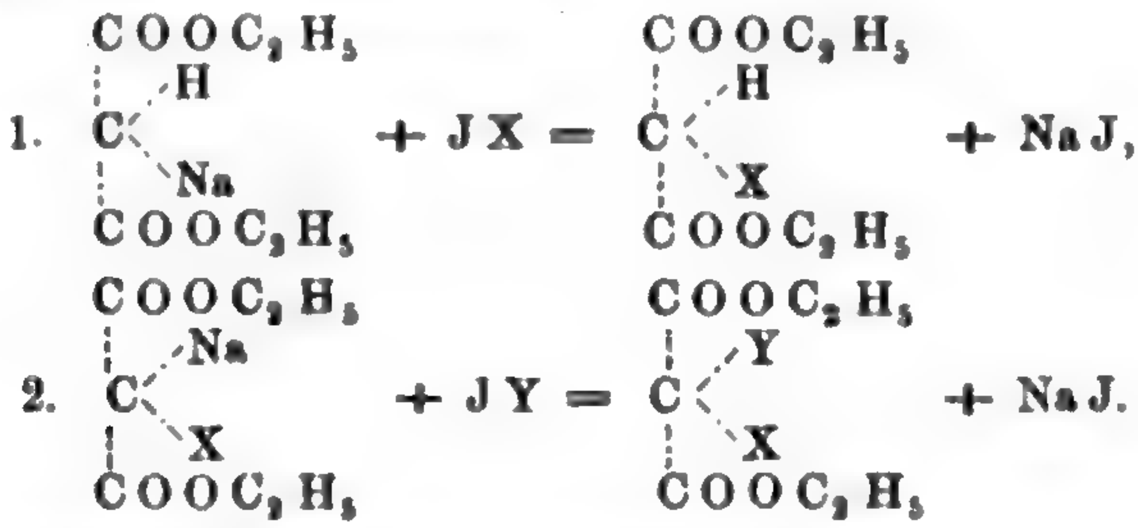
Der Malonsäureäthylester ist ebenso wie der Acetessigester im Stande Natrium aufzunehmen. Die Einwirkung geht unter Entwickelung von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur träge, bei der Temperatur des kochenden Wassers etwas lebhafter von Statten. Da aber die sich bildende Natriumverbindung die blanke Oberfläche des Metalls als feste Kruste umhüllt, so wird dadurch die Vollendung der Reaction gehindert und es gelingt nicht, die zur Bildung des Mononatriummalonsäureesters erforderliche Quantität Natrium in Lösung zu bringen. Nachdem es Limpach und mir geglückt war, die Darstellungsweise des Acetessigesters durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu Acetessigester zu verbessern, so stellte ich denselben Versuch mit gleich gutem Erfolge auch hier an. Vermischt man den Malonsäureester, wie ich das neuerdings auch beim Acetessigester mache, mit seinem doppelten Volum absoluten Alkohols, so ist es leicht, die berechnete Menge Natrium beim Erhitzen auf dem Dampfbade in Lösung zu bringen. Beim Erkalten scheidet sich die Metallverbindung als krystallinische Masse ab. Will man dieselbe alkoholfrei haben, so erhitzt man sie auf dem Oelbade unter Durchleiten eines lebhaften Stromes gut getrockneten Wasserstoffgases in einem Kolben auf 150°. — Soll aber diese Verbindung zu synthetischen Versuchen verwendet werden, so ist es in den meisten Fällen nicht nöthig, sie alkoholfrei zu haben, sondern man kann, unmittelbar nachdem das einzuführende Natrium gelöst ist, die Halogenverbindung des organischen Restes hinzugeben. Die Umsetzung ist meist sehr energisch und wird durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, welchen Punkt man daran erkennt, dass ein Tropfen aus dem Reactionsgemenge mit Wasser befeuchtetes, rothes Lakmuspapier nicht mehr bläut. Hernach setzt man Wasser zur Lösung des gebildeten Natriumhaloids zu und unterwirft das sich abscheidende Oel der fractionirten Destillation. Die Ausbeute der so erhaltenen, einfach organisch substituirten Malonsäureester ist sehr befrie-

[1]) Finkelstein, Annal. Chem. Pharm. 133, 349.

digend, beinahe der Theorie entsprechend, schmierige, nicht destillirbare Nebenprodukte werden nur in sehr geringen Mengen erzeugt.

Wie beim Acetessigester, gelingt es, aus den auf diese Weise dargestellten, einfach organisch substituirten Malonsäureestern auf gleichem Wege zu den zweifach organisch substituirten zu gelangen.

Setzen wir X und Y für irgend einen organischen Rest, J für das damit verbundene Halogen, so haben wir als allgemeinen Ausdruck für alle diese Reactionen:



Zum Nachweis dieser Vorgänge habe ich zunächst die Darstellung von Aethyl- und Diäthylmalonsäureester versucht.

16 g Malonsäureäthylester wurden mit 15 g absolutem Alkohol gemengt, darin 2.3 g Natrium gelöst und gleich darauf 16 g Jodäthyl hinzugebracht. Sofort begann unter bedeutender Erwärmung die Umsetzung und war nach ungefähr halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Der Alkohol wurde möglichst abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, die farblose Oelschicht abgehoben und rectificirt. Beinahe die ganze, der Theorie wenig nachstehende Quantität ging zwischen 208 und 210° über und gab bei der Analyse die der Formel des Aethylmalonsäureesters [1]) entsprechenden Zahlen. Durch Verseifung des Esters mit Kalilauge, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether wurde eine krystallinische, bei 111.5° schmelzende Säure erhalten, die sich bei 160° in Kohlensäure und Buttersäure zersetzte, also ein ganz mit der Aethylmalonsäure, wie sie von Wislicenus [2]) und Markownikoff [3]) erhalten wurde, identisches Verhalten zeigte und bei der Analyse auch hierfür passende Zahlen lieferte.

Zur Darstellung des Diäthylmalonsäureesters wurden 36 g Aethylmalonsäureester mit 60 g absolutem Alkohol gemengt, darin 4.6 g Natrium gelöst, die dem Natrium entsprechende Menge Jodäthyl zugesetzt und bis zum Eintritt der neutralen Reaction auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem der Alkohol grösstentheils ver-

[1]) Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. 182, 334.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 165, 93.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 182, 332.

dunstet war, wurde das durch Wasser abgeschiedene Oel rectificirt und ging fast constant ohne jegliche Nebenprodukte bei 223° über. Die Analysen ergaben die dem erwarteten Diäthylmalonsäureester entsprechenden Resultate. Aus diesem Ester wurde auch die in Wasser schwer lösliche, freie Säure, die mit Pimelinsäure isomer ist und bei 112° schmilzt, gewonnen.

In ähnlicher Weise wurde aus Natriummalonsäureester und Benzylchlorür der bei 203° siedende Benzylmalonsäureester und daraus weiter die bei 117° schmelzende, in Wasser leicht lösliche, schön krystallisirende Benzylmalonsäure dargestellt. Letztere gab beim Erhitzen auf 180° unter Entwickelung von Kohlenoxyd die bei 280° siedende bei 47° schmelzende Hydrozimmtsäure.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf festen, alkoholfreien Natriummalonsäureester wurde der bei 250—255° siedende Formyltricarbonsäureester im Sinne folgender Gleichung dargestellt:

$$\begin{array}{c}COOC_2H_5\\ \vdots\\ H\cdots C\cdots Na\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{array} + ClCOOC_2H_5 = \begin{array}{c}COOC_2H_5\\ \vdots\\ H\cdots C\cdots COOC_2H_5\\ \vdots\\ COOC_2H_5\end{array} + NaCl.$$

Durch Verseifen wurde daraus die freie, bei 129° schmelzende Formyltricarbonsäure erhalten.

Ob es möglich ist, aus dem Ester dieser Säure durch weitere Einwirkung von Natriumäthylat und Chlorkohlensäureester zu einer Kohlenstofftetracarbonsäure zu gelangen, sollen demnächst noch anzustellende Versuche zeigen.

Durch Einwirkung von Monochloressigsäureester auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters hat Hr. C. Full in meinem Laboratorium den Aethenyltricarbonsäureester nach folgender Gleichung erhalten:

$$\begin{array}{l}COOC_2H_5\\ \vdots\;\diagup H\\ C\\ \vdots\;\diagdown Na\\ COOC_2H_5\end{array} + ClCH_2COOC_2H_5 = \begin{array}{l}COOC_2H_5\\ \vdots\;\diagup H\\ C\\ \vdots\;\diagdown CH_2COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{array}.$$

Derselbe ist eine ölige, farblose, zwischen 275 und 280° siedende Flüssigkeit. Die daraus gewonnene, freie Säure ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 159°.

Die Analogie des Malonsäureäthylesters mit Acetessigester geht auch noch weiter. Man kann nämlich dieselben Wasserstoffatome, die durch Natrium herauszunehmen sind, ebenso leicht durch Chlor und Brom substituiren. Nachdem endlich bekannt ist, dass in der Barbitursäure oder dem Malonylharnstoff durch salpetrige Säure nicht

der Wasserstoff der Imidgruppe, sondern das direct mit Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe substituirt wird, so hoffe ich, nach dem von den HH. V. Meyer und Züblin beim Acetessigester eingeschlagenen Verfahren, auch den Nitrosomalonsäureester zu erhalten.

---

198. M. Schmoeger: Zur Frage über die Möglichkeit, der Chlorophyll führenden, weder als saprophytisch noch als parasitisch bekannten Pflanze durch Darbietung von organischer Substanz die Kohlensäure der Luft entbehrlich zu machen.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Berichte IX, 1395 hat Hr. A. Stutzer eine kurze Mittheilung, Landw. Versuchsst. XXI, 93, eine ausführliche Abhandlung „Ueber Beziehungen zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Bedeutung für die Pflanze" veröffentlicht. Er beschreibt darin Versuche, bei denen er chlorophyllgrünen Pflanzen und Pilzen organische Substanzen darbot und dabei Zunahmen der Trockensubstanz des Pflanzenleibes erzielen konnte. Erstere Versuche, bei denen die atmosphärische Kohlensäure ausgeschlossen war, würden beweisen, dass nicht nur die vegetabilische Zelle, sondern auch hochorganisirte Pflanzen, die uns weder als Parasiten noch als Saprophyten bekannt sind, ihren Pflanzenleib aus ihren Wurzeln dargebotener, organischer Substanz aufbauen können.

Stutzer stellte zu diesen Versuchen künstliche Böden her, indem er oxalsauren Kalk oder weinsauren Kalk oder bernsteinsaures Eisen und Sand (zuweilen auch Bimsstein) mit Nobbe'scher Nährlösung zu einem Brei anrührt und in diesen Boden Pflanzen (meist Rapspflanzen) bringt. Die Gefässe mit den jungen Pflänzchen kommen unter tubulirte Glasglocken, die mit der äusseren Atmosphäre nur mittels zweier Kaliröhren communiciren. Bei der einen Hälfte der Versuche kommt ein Gefäss mit concentrirter Natronlauge mit unter die Glocken, bei der anderen Hälfte wird nur die Luft in den Glocken beim Ansetzen des Versuches durch kohlensäurefreie Luft ersetzt. Bei den Versuchen, wo sich keine Natronlauge unter den Glocken befand, wurden immer beträchtliche Trockensubstanzzunahmen erzielt, dort, wo diese anwesend war, geringere, bei Anwendung von oxalsaurem Kalk gar keine Zunahme. Die Trockensubstanzzunahmen bei den Versuchen mit weinsaurem Kalk bei Gegenwart von Natronlauge sind ungefähr halb so gross, als die Zunahmen bei Abwesenheit derselben.

Er folgert aus den Versuchen mit weinsaurem und oxalsaurem Kalk: „Die Carboxylgruppen der Oxalsäure und Weinsäure können indirect durch vorherige Oxydation, die alkoholischen Gruppen der

Weinsäure dagegen direct zur Stoffbildung der chlorophyllhaltigen, beleuchteten Pflanze verwendet werden." Die Oxydation soll dabei durch die chlorophyllhaltige Pflanze selbst bewirkt werden.

Ich habe im Laufe des vergangenen Sommers die betreffenden Versuche mit weinsaurem und oxalsaurem Kalk wiederholt und bin dabei zu dem Resultate gekommen, dass diese Versuche Stutzer's keineswegs beweisend sind.[1]) Ich gebe hier eine kurze Mittheilung über den Verlauf der Versuche, eine ausführlichere Beschreibung wird demnächst in einer anderen Zeitschrift erfolgen.

Ich hielt mich im Ganzen an Stutzer's Vorschriften. Das unter je eine Glocke kommende Nährgemisch bestand etwa aus 60 g abgetropftem weinsauren oder oxalsauren Kalk und 60 g mit Salzsäure extrahirtem und geglühten Sand. Bei einigen Versuchen wurde der Sand durch eine angemessene Menge gröblich gestossenen Bimsstein ersetzt. Zum Absorbiren der Kohlensäure in den Glocken wendete ich concentrirte Kalilauge (1 : 5) an, welche in je 2 Bechergläschen in die betreffenden Glocken kam. Als Versuchspflänzchen kamen in jede Glocke je 10 etwa 14 Tage alte Rapspflänzchen (*Brassica Napus oleifera*). Ich bestimmte stets die organische Trockensubstanz, indem ich die Asche von der Gesammttrockensubstanz in Abzug brachte.

Wenn ich kurz das Resultat der Versuche zusammenfasse, so ist es dies: Die Pflänzchen, bei denen sich keine Kalilauge unter den Glocken befand, gediehen immer sehr gut und ergaben zuweilen mehrere hundert Procent organische Trockensubstanzzunahmen (bis 0.15 g). Dies stimmt also mit Stutzer's Versuchen überein. Befand sich Kalilauge unter den Glocken, so hielten sich die Pflänzchen länger, als die, welche unter denselben Verhältnissen in blossem Sand mit mineralischer Nährlösung standen. Wesentliche organische Trockensubstanzzunahmen konnte ich aber nur bei einem Versuche mit oxalsaurem Kalk verzeichnen (0.03 g).

Hr. Stutzer hat nach seiner Beschreibung mit oxalsaurem Kalk schlechtere, mit weinsaurem Kalk wohl etwas bessere Resultate erhalten als ich. Immerhin sind die Trockensubstanzzunahmen, die er bekommen hat, gering; nämlich[2]) bei No. 1 0.025 g und bei No. 2 0.020 g (mit bernsteinsaurem Eisen waren die Zunahmen noch geringer). Wäre

[1]) Hr. Stutzer erwähnt ausserdem noch kurz eines Versuches mit Glycerin, bei welchem er Trockensubstanzzunahmen erhalten hat. Die Lösung wurde, um Pilzbildung zu verhüten, häufiger erneuert.

Es dürfte auch hier wohl erst zu beweisen sein, dass die Pflanzen wirklich in kohlensäurefreier Atmosphäre standen. Auch was die Gasexhalation, bewirkt durch grüne Pflanzentheile, welche in organische Säuren haltiges Wasser getaucht sind, anbelangt, so kann ich über ihre Beweiskraft nicht urtheilen. A. Mayer hat übrigens (Landw. Versuchsst. XXI, 340) ähnliche Versuche angestellt, jedoch mit zweifelhaftem Resultate.

[2]) Landw. Versuchsst. XXI, 111.

die Aschebestimmung ausgeführt worden, so wären diese Zunahmen wohl noch um einen guten Theil zusammengeschmolzen, da die Wurzeln nur schwer vollständig von anhaftendem Boden zu befreien sind.

Die ganze Methode scheint mir jedoch unzulässig, da die angewendeten Nährgemische höchst intensive Kohlensäurequellen repräsentiren. Dass weinsaurer Kalk, unter mineralische Nährsalze haltiges Wasser hingestellt, leicht in Kalksalze fetter Säuren, kohlensauren Kalk und frei werdende Kohlensäure (eventuell auch Wasserstoff) umgewandelt wird, ist bekannt.

Pasteur [1]) wies nach, dass diese Umwandlung von Organismen abhängig, also eine Gährung ist.

Was die Gährungsfähigkeit von oxalsaurem Kalk anbelangt, so konnte ich in der Literatur nur eine hierher gehörige Angabe von Béchamp [2]) finden. Der oxalsaure Kalk unterliegt jedoch in der That leicht einer durch Bacterien verursachten Oxydation. Mit mineralischer Nährlösung angefeuchteter, oxalsaurer Kalk, an die Luft gestellt, verwandelt sich mit grosser Energie in kohlensauren Kalk, sobald das Einschleichen von niederen Organismen nicht verhindert ist. Ich rührte z. B. in einer Schale 20 g feuchten, oxalsauren Kalk und 10 g Sand (dieser kann auch wegbleiben) mit Knop'scher Nährlösung zu einem Brei an und lies dies Gemisch bei einer Temperatur von etwa 18° C. unter einer Glocke 20 Tage lang stehen. Das geerntete Gemisch wurde getrocknet und wog 15 g. 2 g enthielten 0.0697 Kohlensäure, das ganze Gemisch enthielt also 0.523 Kohlensäure und muss, wenn die Oxydation nach unten stehender Formel verläuft, die gleiche Quantität Kohlensäure ausgeathmet haben.

Bei einem analogen Versuche mit weinsaurem Kalk bestand das Gemisch aus 10 g feuchtem, weinsauren Kalk und 10 g Sand. Das geerntete, getrocknete Gemisch wog 17 g.

5 g enthielten 0.0100 Kohlensäure, das ganze Gemisch also 0.034 Kohlensäure.

Da aus einem Molekül weinsauren Kalk, wenn er bis zu kohlensaurem Kalk oxydirt wird, 1 Molekül kohlensaurer Kalk und 3 Moleküle freie Kohlensäure entstehen, so hat dies Gemisch wahrscheinlich 0.102 Kohlensäure exhalirt.

Löst man auf dem Objectträger in einer kleinen Probe die Kalksalze in Salzsäure, so kann man unter dem Mikroskope zahlreiche Bacterien wahrnehmen, die namentlich auf Zusatz von Jod deutlich unterscheidbar werden. Dieselben haben Aehnlichkeit mit *Bacterium Termo*.

---

[1]) Compt. rend. LVI, 416.

[2]) Compt. rend. LXX, 999. Bei Anwendung eines eigenthümlichen, von ihm Microzyma genannten Fermentes wurde der oxalsaure Kalk in ameisensauren Kalk und Kohlensäure zerlegt.

Es schien mir noch von Interesse nachzuweisen, dass die Oxydation des oxalsauren Kalkes zu kohlensaurem Kalk und Kohlensäure

$$C_2O_4Ca + O = CO_3Ca + CO_2$$

wirklich durch die Thätigkeit von Organismen bedingt ist. Ich brachte in 2 Fläschchen je ein mit Knop'scher Nährlösung zu einem Brei angerührtes Gemisch von 20 g abgetropftem oxalsauren Kalk und 10 g Sand. Der Inhalt der Fläschchen wurde auf dem Sandbade zum Kochen erhitzt und dann diese rasch mit bei 120° getrockneter Watte verstopft. Zwei andere Fläschchen wurden ganz ebenso beschickt und verstopft, nur wurden sie nicht zum Kochen erhitzt. Die Knop'sche Lösung war bacterienhaltig.

Die Fläschchen wurden zuweilen vorsichtig umgeschwenkt, im Uebrigen bei einer Temperatur von etwa 18° sich selbst überlassen. Nach 20 Tagen wurden 2 correspondirende Fläschchen geöffnet. Der getrocknete Inhalt eines jeden Fläschchens wog 15 g. 5 g aus dem Fläschchen mit gekochtem Inhalte gaben bei der Kohlensäurebestimmung keine Gewichtszunahme am Kaliapparat, 3 g des Fläschchens mit nicht gekochtem Inhalt ergaben 0.0468 Kohlensäure.

Die beiden noch unversehrten Fläschchen wurden nach 34 Tagen entleert. 5 g vom gekochten Inhalt ergaben keine Kohlensäure, 3 g aus dem anderen Fläschchen enthielten 0.0535 Kohlensäure. [1])

Dass die Umwandlung des oxalsauren Kalkes zum Mindesten annähernd nach obiger Gleichung verläuft, dürfte aus weiter unten erwähnten Versuchen folgen. Ameisensäure oder eine andere fette Säure konnte ich im gebrauchten Nährgemische nicht (wenigstens nicht mit Sicherheit) nachweisen.

Untersucht man die zu den Vegetationsversuchen gedient habenden künstlichen Böden unter dem Mikroskope, so findet man diese namentlich auf der Oberfläche massenhaft mit Bacterien und pilzsporenartigen Körpern durchsetzt. Die obere Schicht der Vegetationsgemische, wo wenig oder gar keine Wurzeln hinkommen, ist es auch vorzüglich, welche mit Säuren braust, die Gemische sind schliesslich mit einer förmlichen Schicht von kohlensaurem Kalk bedeckt. In den Nährgemischen mit weinsaurem Kalk konnte ich durch Auskochen mit Wasser, Einengen und Destilliren nach Zusatz von Schwefelsäure das bei der Gährung des weinsauren Kalkes auftretende Zwischenprodukt nachweisen. [2]) Das Destillat, mit Soda neutralisirt und zur Trockne

---

[1]) Ob die Bacterien ihren Leib auch aus der Oxalsäure aufbauen, diese Frage wage ich nicht mit Entschiedenheit zu bejahen, da es sich dabei wohl um so geringe absolute Gewichte handelt, dass schon die geringste Verunreinigung, als atmosphärischer Staub u. s. w., in Betracht kommt.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. 88, 299 wies Nöllner zuerst nach, dass weinsaurer Kalk bei der Gährung (eine oder mehrere) Säuren aus der Fettsäurereihe liefert.

verdampft, gab einen geringen, zerfliesslichen Rückstand, welcher die Alkarsinreaction zeigte.

Dass so zunächst die Versuche ohne Gegenwart eines Kohlensäure absorbirenden Mittels ganz und gar Nichts sagend werden, liegt auf der Hand. Aber auch bei den Versuchen, wo solches vorhanden war, ist es nur natürlich, wenn von dem constanten Kohlensäurestrom, der nothwendig bei den Pflänzchen vorbeistreichen muss, um in die Kalilauge zu gelangen, von der Pflanze mehr aufgenommen wird, als sie während der Nacht wieder verathmet. Jedenfalls wird die Pflanze hier ihr Leben länger fristen können, als wenn diese Kohlensäurequelle fehlt. Die Unterschiede zwischen den Resultaten meiner und Stutzer's Versuche lassen sich, meine ich, ungezwungen dadurch erklären, dass durch irgend welche zufällige Umstände das eine Mal eine kräftigere Thätigkeit von niederen Organismen zu verzeichnen war, als das andere Mal.

Um einen Einblick in die bei den angestellten Vegetationsversuchen in Betracht zu ziehenden Mengen Kohlensäure zu bekommen, habe ich bei einer Versuchsreihe sowohl die bei der Unterbrechung vorhandene gebundene Kohlensäure in den Nährgemischen, als auch die von der Kalilauge während des Versuches absorbirte Kohlensäure bestimmt.

Bei No. 1 bestand das Nährgemisch aus oxalsaurem Kalk und Sand. In dem Gemisch waren: 0.36 g Kohlensäure. Von der Kalilauge waren aufgenommen worden: 0.34 g Kohlensäure.

No. 2 bekam oxalsauren Kalk und Bimsstein. In dem Gemisch waren: 1.52 g Kohlensäure. Von der Kalilauge waren aufgenommen: 1.48 g Kohlensäure.

No. 3 bekam weinsauren Kalk und Sand. In dem Gemisch waren: 0.16 g Kohlensäure. Von der Lauge waren aufgenommen: 0.48 g Kohlensäure.

No. 4 bekam weinsauren Kalk und Bimsstein. In dem Gemisch waren: 0.20 g Kohlensäure. Von der Lauge waren aufgenommen: 0.51 g Kohlensäure.

Bei 2 und 4 war kein Flüssigkeitsspiegel über dem Nährgemische erhalten worden, bei No. 1 und 3 war dies geschehen. Die Pflänzchen von No. 2 zeichneten sich sehr vortheilhaft vor denen der anderen Nummern aus und ergaben eine geringe (0.005 g) organische Trockensubstanzzunahme [1]). Bei einem anderen, analogen Versuch erhielt ich eine bedeutendere Zunahme (0.03 g).

Davon, dass die ursprünglichen Kalksalze, der Sand und der Bimsstein keine Gewichtszunahme am Kaliapparat ergaben, habe ich

[1]) Diese war wahrscheinlich so gering aus Gründen, auf die ich hier nicht näher eingehen kann. Ueberhaupt muss ich in Betreff ausführlicherer Beschreibung auf die in einem anderen Journal erfolgen sollende, ausführlichere Mittheilung verweisen.

mich natürlich zuvor überzeugt. Der ursprüngliche Kohlensäuregehalt der Kalilauge ist bestimmt und in Abrechnung gebracht worden. Auch dass die Kalilauge, wenn sich die Pflänzchen nur in Sand befinden, keine bedeutende Kohlensäurezunahme erfährt (es waren nur wenige Centigramme), wies ich nach.

Die Mengen der von der Kalilauge absorbirten Kohlensäure stimmen ziemlich mit denen aus der Kohlensäure der Nährgemische berechneten überein.

Die Vegetationsversuche, wenn sie entscheidend werden sollen, müssen jedenfalls dahin abgeändert werden, dass der obere Theil der Pflanze von der Wurzel abgeschlossen wird. Eine diese Bedingung erfüllende Versuchsreihe mit 4 Rapspflanzen habe ich angestellt, ohne dass das Resultat mit einiger Entschiedenheit für die Richtigkeit von Stutzer's Folgerungen spräche. Diesen einen Versuch, der ausserdem zu ungünstiger Jahreszeit angestellt wurde, sehe ich jedoch nicht als endgültigen (negativen) Beweis an.

Ich hatte die Absicht, die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen und namentlich auch als saprophytisch bekannte Phanerogamen (ich hatte *Neottia nidus avis* in Aussicht genommen) als Versuchsobjecte zu benutzen. Durch eingetretene Umstände bin ich leider daran verhindert.

Agriculturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

199. B. van der Meulen: Ein neues Kupfernitrit.

(Eingegangen am 23. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Kupferoxyd habe ich ein krystallinisches, basisches Kupfernitrit erhalten, das, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist. Bei der Analyse wurde gefunden:

	I.	II.	Berechnet
CuO	71.25 pCt.	71.46 pCt.	70.96 pCt.
N_2O_3	16.80 -	16.90 -	16.98 -
H_2O	11.95 -	11.64 -	12.04 - .

Seine Zusammensetzung entspricht also der Formel

$$Cu(NO_2)_2 . 3CuO . 3H_2O$$

oder

$$Cu(NO_2)_2 . 3CuO_2H_2 .$$

Das Kupferoxyd wurde durch gelindes Glühen des Salzes, die salpetrige Säure durch Titriren mit Chamäleonlösung, deren Gehalt mit reinem Silbernitrit festgestellt war, bestimmt; das Wasser wurde aus dem Glühverlust nach Abzug der salpetrigen Säure berechnet.

Man erhält diese Verbindung am besten durch Mischen von Lösungen äquivalenter Mengen Kaliumnitrit und Kupfersulfat und

Hinzufügen von Alkohol. Dabei wird Kaliumsulfat neben einer blaugrünen Verbindung niedergeschlagen, welche nach Filtration und Lösen des Kaliumsulfats in Wasser amorph zurückbleibt und in Eigenschaften und Zusammensetzung am meisten dem CuH_2O_2 entspricht.

In der alkoholischen Flüssigkeit bleibt Kupfernitrit gelöst. Durch Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade scheidet sich das Nitrit krystallinisch ab, als federartig gruppirte Krystallnädelchen. Das Kupfernitrit ist beständig bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser und Alkohol sehr wenig löslich [1]), leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe. Diese Lösungen geben die gewöhnlichen Reactionen auf salpetrige Säure. Langes Kochen mit Wasser zersetzt das Salz.

Offenbar bildet sich also beim Mischen der Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumnitrit ein Kupfernitrit; nicht unwahrscheinlich entsteht anfangs neutrales Salz, das durch Zusatz von absolutem Alkohol unter Bildung von basischem Salz, salpetriger Säure und Abscheidung von CuH_2O_2 zersetzt wird.

Die gebildete salpetrige Säure bildet mit dem Alkohol salpetrigsaures Aethyl, dessen Gegenwart im Destillat der alkoholischen Lösung deutlich nachzuweisen ist.

---

200. F. Beilstein und L. Jawein: Ueber die quantitative Bestimmung des Cadmiums.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die verschiedenen, zur Bestimmung des Cadmiums vorgeschlagenen Methoden sind sehr eingehend von Follenius [2]) geprüft worden. In dieser mit grossem Fleiss durchgeführten Untersuchung kommt Follenius zu dem Schluss, dass eigentlich nur die Bestimmung des Cadmiums als Sulfat vollkommen genaue Resultate liefert. Es ist dazu aber ein wiederholtes, vorsichtiges Glühen und Wägen nöthig. Wiederholte Cadmiumbestimmungen haben uns von der Brauchbarkeit der Methode überzeugt, immer waren jedoch die Bestimmungen mit vielem Zeitaufwand verknüpft und nie erhielten wir ein rein weisses Cadmiumsulfat. Die unvermeidlichen Staubspuren, der Gehalt des destillirten Wassers an organischen Substanzen u. s. w. be-

---

[1]) Wurtz spricht in seinem *Dictionnaire de Chimie* nur von 2 Kupfernitriten. Beide sind von Hampe *„par double decomposition"* erhalten und haben eine Zusammensetzung, die beziehungsweise durch $Cu(NO_2)_2 . CuO$ und $Cu(NO_2)_2 . 3KNO_2$ ausgedrückt wird. Während die erste Verbindung wenig beständig ist, bildet die zweite dunkelblaue, an der Luft unveränderliche Krystalle. Beide lösen sich in Alkohol und Wasser.

[2]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 13, 272.

wirken, dass das Cadmiumsulfat weissgrau ausfällt oder geradezu schwarze Theile enthält. Glüht man das Salz zu stark, so verliert es Schwefelsäure.

Unter diesen Verhältnissen sahen wir uns nach einem Verfahren um, welches gestattet, das Cadmium rasch und genau zu bestimmen. Die elktrolytische Fällung des Cadmiums lag hier am nächsten.

Wrightson[1]) stellte Versuche mit Cadmiumsulfatlösungen an und bemerkt, dass dieses Metall sich zur quantitativen Bestimmung auf elektrolytischem Wege nur wenig eignet. — Clarke[2]) fand, dass das Cadmium aus ammoniakalischer Lösung als eine schwammige, poröse Masse niedergeschlagen wird, die sich nicht rein auswaschen lässt. — Nach Smith[3]) kann jedoch aus einer Lösung von neutralem Cadmiumacetat alles Metall genau ausgefällt werden.

Da man bei Trennungen das Cadmium gewöhnlich in der Form von Sulfid erhält, so ist — will man nach Smith arbeiten — das Sulfid zunächst in Oxyd zu verwandeln und Letzteres in Essigsäure zu lösen. Die Fällung selbst nimmt Smith in einem Platintiegel vor.

Die günstigen Resultate, welche wir bei der elektrolytischen Fällung des Zinks[4]) erhielten, liessen uns hoffen, auch bei dem Cadmium zu einem bequemen und allgemein anwendbaren Verfahren zu gelangen. Der Versuch entsprach unseren Erwartungen vollkommen.

Zur vorläufigen Orientirung lösten wir Cadmiumoxyd, erhalten durch Glühen von käuflichem, reinen Cadmiumcarbonat, in Salzsäure oder Salpetersäure, neutralisirten mit Aetzkali und gaben dann Cyankaliumlösung hinzu, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Als Anode benutzten wir eine Spirale, aus dickem Platindraht gebildet, die Kathode bestand aus einem cylinderförmig zusammengerollten Platinblech. Zu den ersten 2 Versuchen dienten 3, zu den anderen 4 Bunsen'sche Elemente.

	Angewandtes Cadmium	Erhaltenes Cadmium	Dauer des Versuchs
1.	0.2720	0.2711	$4\frac{1}{4}$ Stunden
2.	0.2643	0.2627	4 -
3.	0.2264	0.2242	2 -
4.	0.2648	0.2640	3 -
5.	0.2767	0.2748	3 -

In allen Fällen war die Ausscheidung des Cadmiums eine vollkommene. Der geringe Verlust, den die Versuche aufweisen, ist offenbar auf Rechnung kleiner Beimengungen im angewandten Cadmiumoxyd zu setzen.

[1]) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 15, 303.
[2]) Diese Berichte XI, 1410.
[3]) Ebendaselbst XI, 2048.
[4]) Ebendaselbst XII, 446.

Aehnlich wie beim Zink haben wir auch hier beim Cadmium beobachtet, dass das Metall aus einer salpetersauren Lösung in einer viel beständigeren Form niedergeschlagen wird, als aus einer salzsauren Lösung. Jedenfalls darf die Lösung nicht zu concentrirt sein. Das Cadmium wird dann zum Theil körnig niedergeschlagen, und beim Waschen und Trocknen der Kathode können leicht Metalltheile abfallen. Dasselbe tritt ein, wenn der Strom zu stark ist. Mit 2 Bunsen'schen Elementen erhielten wir einen sehr schönen, hellgrauen, festhaftenden Beschlag. Die vollständige Ausfällung wird aber sehr verzögert.

Zu den nachfolgenden Versuchen benutzten wir elektrolytisch gefälltes Cadmium. Angewandt 4 Elelemente.

Angewandt	Gefunden	Dauer
0.2356	0.2344	3 Stunden
0.2565	0.2547	3 -
0.2344	0.2324	2 -
0.2547	0.2532	3 - .

Auch dieses Mal weisen die Versuche durchgängig einen geringen Verlust nach. Wir schrieben denselben einer Verunreinigung des angewandten Cadmiums offenbar durch Platin zu. So oft wir nämlich das an der Elektrode haftende Cadmium in Salpetersäure lösten, fast immer blieb eine Spur eines schwarzen Pulvers ungelöst, das sich aber auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure löste. Es war also Platin während der Elektrolyse in Lösung gegangen und mit dem Cadmium niedergeschlagen worden. Platin wird von Cyankalium angegriffen und es ist daher denkbar, dass bei überschüssigem Cyankalium und erhöhter Temperatur — namentlich die Anode — etwas angegriffen wird. In der That zeigte unsere Anode nach 14tägiger, unausgesetzter Benutzung eine Gewichtsdifferenz, aber freilich nur von 4.2 mg.

Somit ergeben sich zur Erlangung genauer Resultate bei der elektrolytischen Fällung des Cadmiums folgende Versuchsbedingungen. Man löst das gefällte Schwefelcadmium (oder Cadmiumoxyd) in Salpetersäure, stumpft die freie Säure mit Kali ab und giebt so lange Cyankaliumlösung hinzu, bis der Niederschlag sich eben gelöst hat. Die Lösung ist erforderlichen Falles mit Wasser zu verdünnen, so dass je 75 ccm derselben etwa 0.2 g Cadmium enthalten. Nun stellt man das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit kaltem Wasser, führt die Platinelektroden [1]) ein und bedeckt das Glas sorgfältig, da die Flüssigkeit stark spritzt. Zur Fällung benutzt man 3 Bunsen'sche Elemente. Die von uns angewandten Elemente bestanden aus 15 cm hohen Zinkcylindern, die Kohle tauchte in Salpetersäure. Durchschnittlich wurden in 1 Stunde 80—90 mg Cadmium

---

[1]) Diese Berichte XII, 447.

gefällt. Gegen Ende des Versuches spült man die Deckgläser, Elektroden und die Wände des Becherglases rein ab, lässt den Strom noch einige Zeit durchstreichen und nimmt dann die Elektroden heraus. Von der völligen Fällung überzeugt man sich durch Prüfen der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das niedergeschlagene Cadmium wird mit Wasser, hierauf mit Alkohol abgewaschen und durch Einführen in eine erhitzte Platinschale[1]) getrocknet.

Auf diese Weise werden vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Angewandt	Erhalten
0.1679	0.1676 Cd.

Das niedergeschlagene Cadmium war hellgrau, ohne schwarze Antheile und löste sich völlig klar in Salpetersäure.

St. Petersburg, Technologisches Institut.

---

201. C. Willgerodt: Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf α-Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart. Darstellung der α-Dinitrophenylethyläther, des α-Dinitrophenylallyl-, -glycerin- und -phenyläthers.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Nitrophenylethyläthern sind vorzüglich die Nitroanisole und Nitrophenetole bekannt; man stellte dieselben anfänglich dadurch dar, dass man die Ethyljodide auf Nitrophenolsilber einwirken liess, oder auch die Phenylethyläther nitrirte etc. Bantlin[2]) modificirte diese Methode, er wandte statt des Silbersalzes die Kaliumverbindung an und gewann so das Metanitroanisol und das Metanitrophenetol. Möhlau[3]) stellte dann in demselben Sinne das Orthonitrophenetol dar.

Das α-Dinitrophenetol und Trinitrophenetol wurde ausserdem noch von P. T. Austen[4]) auf die bequeme Weise gewonnen, dass die beiden Nitrochlorbenzole in absolutem Alkohol gelöst und metallisches Natrium darauf einwirken gelassen wurde. Die resultirenden Phenetole waren gefärbt und mussten mit Thierkohle gereinigt werden.

Bei meinen Arbeiten über α-Dinitrochlorbenzol, $C_6H_3\underset{4}{NO_2}\underset{2}{NO_2}\underset{1}{Cl}$, (Schmp. 53.5°) ist es mir gelungen, eine äusserst billige und einfache Darstellungsmethode der α-Dinitrophenyläther aufzufinden, die kaum noch etwas zu wünschen übrig lässt.

---

[1]) Hampe, Zeitschr. f. analyt. Chemie 13, 182.

[2]) Diese Berichte XI, 200.

[3]) Dissertation: Ueber Orthoazoxy-, -azo-, -hydrazophenetol etc. Freiburg i. B. 1879.

[4]) Diese Berichte VIII, 666.

Löst man α-Dinitrochlorbenzol in einer bestimmten Alkoholart auf und fügt man alsdann eine berechnete Menge Aetzkali hinzu, die in derselben Alkoholart aufgelöst ist, so dass Molekül auf Molekül zur Reaction gelangen kann (1 g Dinitrochlorbenzol erfordert 0.25 g Kaliumhydroxyd), so vollzieht sich dieselbe sofort oder doch beim Erwärmen unter Bildung der α-Dinitrophenyläther.

I. α-Dinitrophenylethyläther,

$$C_6H_3(\underset{4}{N}O_2)(\underset{2}{N}O_2).\underset{1}{O}.C_nH_{2n+1} = C_nH_{2n-8}(NO_2)_2.$$

1) α-Dinitrophenylmethyläther (α-Dinitroanisol), $C_6H_3(NO_2)_2OCH_3 = C_7H_6(NO_2)_2$. H. Salkowski u. G. Rehs[1]) erhielten diesen zwischen 86—87° schmelzenden Körper, indem sie Methyljodid auf das entsprechende Silbersalz einwirken liessen. Nach meiner Darstellungsmethode dieses Aethers wird α-Dinitrochlorbenzol in Holzgeist aufgelöst und darauf langsam, unter Umschütteln die methylalkoholische Kaliumhydroxydlösung hinzugegossen. Die Umsetzung vollzieht sich sofort; schon anfangs erhält man eine röthliche Flüssigkeit, die schliesslich dunkel kirschroth wird. — Soll der überschüssig angewandte Methylalkohol wiedergewonnen werden, so destillirt man denselben ab, nimmt den Rückstand des Kolbens in Aethylalkohol auf und lässt daraus krystallisiren, anderenfalls benutzt man den Methylalkohol zum Krystallisiren des Aethers. Die langen, schmutziggelben Nadeln zeigen schon nach einmaligem Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 86—87°.

Ausserdem lässt sich der α-Dinitrophenylmethyläther auch gewinnen, wenn man das Dinitrochlorbenzol in Aethyläther auflöst und reine, methylalkoholische Kalilösung damit vereinigt; dann weiter dadurch, dass man die alkoholische Chloridlösung mit wenig Wasser versetzt, das sich ausscheidende Dinitrochlorbenzol durch Erwärmen und Alkoholzusatz wieder in Lösung bringt und nach dem Erkalten gleich das feste, abgewogene Aetzkali hineinwirft und unter Umschütteln auflöst.

Den reinsten, fast farblosen Aether erhält man sogar dann, wenn man eine kalte, wässerige, methylalkolische α-Dinitrochlorbenzollösung mit einer Kalilösung versetzt, die so dargestellt wird, dass man das Aetzkali zuerst in Wasser auflöst und dann gerade soviel oder mehr Methylalkohol zu dieser Lösung hinzufügt, als Wasser vorhanden ist. — Die Reaction giebt sich beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten durch sofortige Rothfärbung kund; gewöhnlich scheidet sich etwas α-Dinitrochlorbenzol aus, das durch Alkoholzusatz wieder in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten und längeren Stehen schiessen

---

[1]) Diese Berichte VII, 370

Nadeln an, die oft über 4 cm lang sind; ihr Schmelzpunkt liegt gegen 87°; nachdem sie aus Alkohol nochmals umkrystallisirt sind, haben sie nur noch einen gelblichen Teint.

Die letztangeführten Versuche wurden ausgeführt, um zu beweisen, dass die Kalium- oder Natriumethylate zu der in Frage stehenden Umsetzung der Nitrochlorbenzole nicht durchaus erforderlich sind. Die Aetherificirung wird hier jedenfalls durch das freiwerdende Hydroxyl- und α-Dinitrophenylradical veranlasst; beide Radicale werfen sich im Entstehungszustande auf den anwesenden Alkohol und erzeugen Aether und Wasser. Die Umsetzungsgleichung ist die folgende:

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + KOH + HO.C_nH_{2n+1}$$
$$= C_6H_3(NO_2)_2.O.C_nH_{2n+1} + ClK = H_2O.$$

2) α-Dinitrophenyläthyläther (α-Dinitrophenetol), $C_6H_3(NO_2)_2OC_2H_5 = C_8H_8(NO_2)_2$. Dieser Aether wurde bereits von Cahours[1]) 1847 erhalten; später stellten ihn Beilstein und A. Kuhlberg[2]) durch Nitrirung der „Aethylparaoxybenzoësäure" dar; sie fanden den Schmp. 86—87°. P. T. Austen gewann diese Verbindung 1875 nach seiner oben angeführten Methode. Letzterer erhielt selbst nach dem Reinigen gelbgefärbte, „kleine" Nadeln.

Werden indessen 1 bis 2 g α-Dinitrochlorbenzol in äthylalkoholische Lösung gebracht, und mit 0.28 bis 0.6 g wässerigalkoholischer Kalilösung vereinigt, so tritt, vorzüglich, wenn man genug Alkohol verwendet, der durchaus nicht absolut zu sein braucht, nur schwache Gelbfärbung der gemischten Flüssigkeiten bei der Reaction auf. Nach einigem Stehen des Reactionsgemisches scheiden sich, wenn nicht zuviel Lösungsmittel verwendet wird, sehr lange, vollständig reine, weisse Nadeln des Aethers aus, deren Schmelzpunkt bei 86° liegt.

Um mich davon zu überzeugen, dass hier wirklich der Aethyläther vorlag, wurde der Körper verbrannt.

0.4043 g Substanz lieferten:

a. 0.6690 g CO_2 = 0.18246 g C = 45.1 pCt. C,

b. 0.1460 g H_2O = 0.01622 g H = 4.3 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet
C	45.1 pCt.	45.3 pCt.
H	4.3 -	3.8 - .

Schon Conrad Clemm[3]) liess alkoholische Kalilauge auf α-Dinitrochlorbenzol einwirken; er fand, dass die Wirkung ähnlich der von wässeriger Kalilauge war, da er vorzüglich das Dinitrophenolkalium erhielt. Es war also zuviel Kaliumhydroxyd vorhanden, um den Aether bestehen zu lassen; derselbe wurde wahrscheinlich im Entstehen gleich wieder verseift.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 815.

[2]) Ebendaselbst 156, 218.

[3]) Journ. f. pract. Chemie 1870, 1, 145.

Interessant ist die Erscheinung, dass das α-Dinitroanisol und α-Dinitrophenetol fast den gleichen Schmelzpunkt haben und dass der des Anisols noch etwas höher liegt als der des Phenetols.

3) α-Dinitrophenylpropyläther, $C_6H_3(NO_2)_2OC_3H_7 = C_9H_{10}(NO_2)_2$. α-Dinitrochlorbenzol löst sich mit grosser Leichtigkeit im normalen Propylalkohol (Sdpkt. 95—97°) auf; weniger leicht dagegen löst sich das Aetzkali darin auf, so dass dabei ein Wasserzusatz und Erwärmung nicht zu umgehen ist. Nach Vereinigung der Lösungen wurde, um den kostbaren Alkohol, der im Ueberschuss vorhanden war, wiederzugewinnen, der grösseste Theil der Flüssigkeit in einem Luftbade abdestillirt und darauf der Rückstand des Kolbens mit Wasser versetzt, wodurch ein bräunliches Oel abgeschieden wurde, das ich für den Propyläther halte. Eine Analyse ist bis jetzt von mir von diesem Oel noch nicht ausgeführt worden.

4) α-Dinitrophenylisamyläther, $C_6H_3(NO_2)_2OC_5H_{11} = C_{11}H_{14}(NO_2)_2$. Isamylalkohol löst das dinitrirte Chlorid beim Erwärmen auf; die entsprechende Menge Aetzkali dagegen kann ohne Wasserzusatz darin nicht gelöst werden, und da sich der Isamylalkohol nicht mit Wasser mischt, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten. Die Darstellung und Reinigung des Aethers wird somit hier schon schwieriger.

Die wässerigalkoholische Aetzkalilösung wurde zu der alkoholischen Chloridlösung gegossen und bis zum Kochen erhitzt, wobei Gelb- bis Braunfärbung auftritt. Um Alkohol und Aether zu trennen, wurde ein grosser Theil der Reactionsflüssigkeit abdestillirt und schliesslich der Rückstand mit viel Wasser versetzt; der Aether sinkt dabei als gelbbraunes Oel zu Boden. Analysirt ist die erhaltene Flüssigkeit bis jetzt nicht worden, dass indessen der Aether vorliegt, dürfte daraus hervorgehen, dass der von Gruner[1]) dargestellte isomere Dinitrophenylisamyläther ebenfalls ein schweres, farbloses Oel repräsentirt.

II. α-Dinitrophenylallyläther, $C_6H_3(NO_2)_2 . O . C_3H_5$.

Allylalkohol ist ein gutes Lösungsmittel für α-Dinitrochlorbenzol. Wird eine solche Lösung mit einer wässerigalkoholischen Kalilösung gemischt, so findet die Umsetzung sofort statt. Der überschüssige Allylalkohol wird durch Destillation wiedergewonnen und das Umkrystallisiren des Aethers aus Aethylalkohol vorgenommen. Der α-Dinitrophenylallyläther wird vollständig rein und ungefärbt in sehr langen Nadeln oder in zähen, faserigen, asbestähnlichen Krystallen erhalten, die sich ihrer Zähigket wegen sehr schwer zerreiben lassen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 46 und 47°.

[1]) Ebendaselbst CII, 222.

0.3886 g Substanz lieferten:

a. 0.6891 g CO_2 = 0.18793 g C = 48.3 pCt. C,

b. 0.1395 g H_2O = 0.0155 g H = 3.9 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet
C	48.3 pCt.	48.2 pCt.
H	3.9 -	3.5 - .

III. Monoalphadinitrophenylglycerinäther, $C_6H_3(NO_2)_2 . O . C_3H_5(OH)_2$.

Da sich das α-Dinitrochlorbenzol selbst beim Erhitzen schwierig in entwässertem Glycerin auflöst, so ist es nicht rathsam eine grössere Menge davon in Arbeit zu nehmen. 1 bis 2 g des Chlorides wurden in 50 bis 100 ccm Glycerin erhitzt bis zur Dampfbildung und so zu lösen gesucht; das α-Dinitrochlorbenzol schmilzt zuerst und löst sich nach und nach darin zum grössesten Theile auf; man lässt erkalten und giesst unbekümmert der wieder stattfindenden Ausscheidung das warme, kalische Glycerin hinzu. Auch hier tritt sofort Gelbfärbung auf, die intensiver wird und sich bis zu einem Rothgelb steigert, wenn erhitzt wird. Das Erhitzen wird unter Umschütteln so lange fortgesetzt, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden und das Chlorid vollständig verschwunden ist. In diesem Falle ist die Umsetzung vollendet; man giesst das Reactionsgemisch in Wasser, wodurch oft schon mehr oder weniger gelblichweiss gefärbte Massen ausgeschieden werden, darauf wird das Ganze erhitzt, bis die Flüssigkeit wieder klar und durchsichtig erscheint. Beim Erkalten wird gewöhnlich ein gelber Krystallbrei erhalten; es ist gut, denselben mit wenig kaltem Wasser zu versetzen, um besser filtriren zu können. Das ablaufende Filtrat wird concentrirt; man erzielt auf diese Weise eine abermalige Krystallisation. Die gelben, auf dem Filter bleibenden Massen werden vorsichtig mit kaltem Wasser abgespritzt, wodurch sie schon ziemlich weiss werden. — Der Monoalphadinitrophenylglycerinäther wird durch Auflösen in Wasser, Alkohol oder auch Aether und Umkrystallisiren vollständig weiss erhalten. Der aus Aethyläther umkrystallisirte, auf einem Uhrglase geschmolzene Aether erstarrt strahlig krystallinisch und schmilzt gegen 83°.

0.3569 g Substanz lieferten:

a. 0.5540 g CO_2 = 0.1511 g C = 42.3 pCt. C,

b. 0.1420 g H_2O = 0.01577 g H = 4.4 pCt. H.

	Gefunden	Berechnet
C	42.3 pCt.	41.9 pCt.
H	4.4 -	3.9 - .

IV. *α*-Dinitrophenylphenyläther, $C_6H_3(NO_2)_2OC_6H_5$.

Maikopar[1]) liess auf eine alkoholische Lösung von Aetzkali und Phenol Dinitrochlorbenzol einwirken und erhielt einen bei 65° schmelzenden, in Blättchen krystallisirenden Körper, den er mit dem Namen Dinitrophenoläther belegte. Ich gewann diesen Aether zuerst dadurch, dass ich *α*-Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff löste und eine berechnete Menge Phenolkalium mit wenig Wasser damit versetzte. Die Flüssigkeiten mischen sich nicht mit einander; die Phenolkaliumlösung färbt sich bald braun. Wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt oder lässt man ihn an einem warmen Orte verdunsten, so erhält man, wenn man den Rückstand in Alkohol aufnimmt, nach einigem Stehen der Lösung sehr lange Nadeln oder auch Prismen, die mit Sauerstoffharnstoff grosse Aehnlichkeit haben. Der Schmelzpunkt meiner Substanz liegt bei 71°; derselbe Körper wird erhalten, wenn *α*-Dinitrochlorbenzol in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Phenolkalium hinzugefügt wird. Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass der Maikopar'sche Körper nicht rein war; sehr wahrscheinlich hat er ein Gemisch des Aethyl- und Phenyläthers unter Händen gehabt.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die Trinitrophenyläther nach meiner Methode darzustellen; wenngleich das Pikrylchlorid der gewöhnlichen Pikrinsäure sehr reactionsfähig ist, so dürfte der Erfolg bei einer gehörigen alkoholischen Verdünnung nicht ausbleiben. Weit schwieriger wird es gelingen, die Paranitrophenyläther in derselben Weise darzustellen, da durch Versuche, die von A. Laubenheimer und W. Will[2]), sowie früher schon von K. Heumann[3]) ausgeführt sind, festgestellt ist, dass, wenn man Paranitrochlorbenzol mit alkoholischer Kalilauge behandelt, Dichlorazoxybenzol entsteht. Ich habe berechnete Mengen des Chlorides und Aetzkalis mit Alkohol in Röhren eingeschlossen und auf 100 bis 130° erhitzt und bin dabei zu verschiedenen Resultaten gelangt. War der Röhreninhalt concentrirt, so bildete sich vorzüglich Dichlorazoxybenzol (Schmpkt. 156°), war derselbe dagegen verdünnt, so entstand ein Körper, der einen sehr niederen Schmelzpunkt hatte (30—60°). Ich bin dabei, Reaction und Körper genau zu studiren.

Freiburg i. B., den 23. April 1879.

[1]) Diese Berichte VI, 564.
[2]) Diese Berichte VIII, 1626.
[3]) Ebendaselbst V, 910.

202. C. Willgerodt: Einwirkung basischer Körper auf α-Dinitrochlorbenzol in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff. Darstellung von Dialphadinitrophenylsulfid u. s. w.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1) Versetzt man eine Lösung von α-Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff mit einer bestimmten Menge alkoholischer Kalilösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit kleine, gelbe, bei 193° schmelzende Nadeln ab. Dieser Schmelzpunkt spricht für das von F. Beilstein und A. Kurbatow[1]) beschriebene m-Dinitrophenylsulfid.

0.2611 g Substanz lieferten:

a) 0.3790 g CO_2 = 0.1034 g C = 39.6 pCt. C,

b) 0.0576 - H_2O = 0.0064 - H = 2.4 - H.

	Gefunden	Berechnet
C	39.6 pCt.	39.4 pCt.
H	2.4 -	1.7 - .

2) Lässt man auf eine Lösung von α-Dinitrochlorbenzol in Schwefelkohlenstoff wässerige oder alkoholische Ammoniaklösung, Anilin, Toluidine u. s. w. einwirken, so erfolgt sofort, aber nicht die gewöhnliche Umsetzung des Chlorides mit den Basen. Man erhält gelbe, schwer lösliche, pulverförmige Körper, die durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden können. Diese Verbindungen schmelzen noch nicht bei 280—300°, explodiren aber gewöhnlich im Röhrchen, wenn sie hoch erhitzt werden. Das genauere Studium dieser Körper sowie derjenigen, welche in derselben Weise mit dem Pikrylchlorid zu erhalten sind, muss ich mir vorbehalten.

Freiburg i. B., den 23. April 1879.

---

203. Heinr. König: Ueber die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure auf Methylacetessigäther.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Acetessigäther verbindet sich, wie Demarçay[2]) gezeigt hat, nach Art der Ketone direkt mit einem Molekül Cyanwasserstoffsäure und wird aus dem Additionsprodukte durch Verseifung mit Chlorwasserstoffsäure eine neue Säure erhalten, welche Demarçay als Oxypyroweinsäure charakterisirt hat.

Auf Veranlassung des Herrn Ehrlich versuchte ich, in analoger Weise die nächst höhere homologe Oxyadipinsäure synthetisch darzustellen und erwärmte in einer mit Patentverschluss versehenen

---

[1]) Diese Berichte X, 1992 u. XI, 2056.

[2]) Compt. rend. 82, 1337, 1876; diese Berichte IX, 962.

Sodawasserflasche 50 g Methylacetessigäther mit der der Berechnung nach erforderlichen Menge Cyanwasserstoffsäure im Wasserbade längere Zeit auf 80°. Als nach etwa 5tägiger Einwirkung der Geruch nach Cyanwasserstoffsäure fast vollständig verschwunden war, erhitzte ich das Additionsprodukt mit reiner, conc. Chlorwasserstoffsäure im Kolben am Rückflusskühler und dampfte die durch abgeschiedenes Chlorammonium bereits dickflüssige Masse unter allmäligem Zufügen von verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade ein, bis sämmtliche Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben war.

Aus dem syrupartigen Rückstand liess sich durch Extrahiren, weder mit Aether, noch mit Chloroform, direkt ein krystallinischer Körper gewinnen, wohl aber hinterblieb nach wiederholtem Ausziehen mit absolutem Aether und etwa 8tägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure eine stark sauer reagirende Krystallmasse, welche ich der Elementaranalyse unterwarf:

I. 0.206 g Substanz gaben 0.345 CO_2 und 0.117 H_2O;
II. 0.2565 g Substanz gaben 0.428 CO_2 und 0.147 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$	Gefunden	
C	44.44	45.67	45.50
H	6.17	6.31	6.36.

Die von mir beabsichtigte Synthese der Oxyadipinsäure sollte sich nach folgender Formelgleichung vollziehen:

1) $CH_3 . CO . CH . CH_2 . COO . C_2H_5 + HCN$
$= CH_3 . COH . CN . CH . CH_2 . COO . C_2H_5$;

2) $CH_3 . COH . CN . CH . CH_2 . COO . C_2H_5 + 2 HCl + 2 H_2O$
$= CH_3 . COH . COOH . CH . CH_2 . COOH + NH_4Cl + C_2H_5Cl$.

Oxyadipinsäure verlangt aber der Rechnung nach 44.44 pCt. C, 6.17. pCt. H. Die Differenz meiner gefundenen Zahlen mit den berechneten, der höhere Kohlenstoffgehalt meines Reactionsproduktes brachten mich auf den Gedanken, die neue Säure könnte zum Theil in ihr Anhydrid verwandelt sein, wie dies von Wislicenus[1]) in ähnlicher Weise für Milchsäure nachgewiesen wurde.

Ich versuchte daher, nach der von Wislicenus angegebenen Methode, mittelst Titration den Gehalt an freier Säure und Anhydrid festzustellen, und liessen sich in der That 10.5 pCt. Anhydrid neben freier Säure nachweisen.

Ich beobachtete später, dass durch Extrahiren mit Chloroform eine Trennung von freier Säure und Anhydrid bewirkt werden könnte.

Die Elementaranalyse ergab reiner Oxyadipinsäure entsprechende Zahlen:

I. 0.2115 g Substanz gaben 0.344 CO_2 und 0.1265 H_2O;
II. 0.224 g Substanz gaben 0.365 CO_2 und 0.1325 H_2O.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 182.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.44	44.35	44.43
H	6.17	6.64	6.57.

Zur Darstellung oxyadipinsaurer Salze wurde die wässerige Säurelösung mit Aetzbaryt versetzt, überschüssiger Baryt durch Einleiten von Kohlensäure wieder entfernt und die filtrirte Lösung von oxyadipinsaurem Barium mit kohlensaurem Natron sorgfältig ausgefällt.

Die Analyse des nach Eindampfen auf dem Wasserbade zurückbleibenden Natronsalzes der Oxyadipinsäure ergab:

	Berechnet für $C_6H_8Na_2O_5$	Gefunden	
Na	22.33	22.44	22.6.

Aus der Lösung des Natronsalzes wurde durch Fällen mit Silbernitrat ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der sich als oxyadipinsaures Silber erwies.

Die Analyse ergab:

I. 0.209 g Substanz hinterliessen 0.12 Ag,
- - gaben 0.1515 CO_2 und 0.046 H_2O;

II. 0.2355 g Substanz hinterliessen 0.1345 Ag,
- - gaben 0.1675 CO_2 und 0.0495 H_2O.

	Berechnet für $C_6H_8Ag_2O_5$	Gefunden	
Ag	57.44	57.41	57.11
C	19.14	19.76	19.39
H	2.12	2.44	2.33.

Ich bin damit beschäftigt, die Aether der Oxyadipinsäure darzustellen und hoffe, der Gesellschaft bald Resultate von Versuchen, welche zur Feststellung der Constitution der Oxyadipinsäure unternommen wurden, vorlegen zu können.

Leipzig, am 19. April 1879.

Physik.-chem. Laboratorium d. Universität.

204. H. Köhler: Beitrag zur Kenntniss der substituirten Chlorstickstoffe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die klassischen Untersuchungen von Wurtz haben wir neben den substituirten Ammoniaken auch organische Derivate des Chlorstickstoffs kennen gelernt. Das vom Chlorstickstoff so stark abweichende Verhalten des Aethylaminbichlorids, wie Wurtz seine Verbindung benannt hat, hat viele Chemiker zu der Ansicht gebracht, dass die Chloratome in der Verbindung wohl nicht zugleich an den Stickstoff gelagert, oder dass sie vielleicht ganz und gar dem Aethylradical substituirt sein mögen. Zur Stütze der Wurtz'schen Ansicht, wonach das Aethylaminbichlorid wirklich ein

äthylirter Chlorstickstoff sei, war bis vor Kurzem keine Thatsache bekannt. Erst Tscherniak[1]) bewies die Richtigkeit dieser Annahme, indem er Zinkäthyl auf die Verbindung einwirken liess und in der That die Bildung von Triäthylamin nachweisen konnte. Will man keine gezwungene Annahme machen, so kann man daraus die Constitution des Dichloräthylamins als erwiesen betrachten. Tscherniak gab gleichzeitig eine neue Methode zur Darstellung dieser interessanten Verbindung. Ich habe nach dieser Vorschrift wiederholt das Dichloräthylamin in kleineren Mengen dargestellt, und kann alle von Tscherniak gemachten Angaben durchaus bestätigen. Aus 100 g salzsaurem Aethylamin erhielt ich durchschnittlich 50 g reines Dichloräthylamin vom Siedepunkt 86—91°. Nach derselben Methode habe ich auch das Dichlormethylamin, oder Methylstickstoffchlorid, wie man die Verbindung vielleicht richtiger benennt, dargestellt, und bin zu gleich befriedigenden Resultaten gelangt.

Das Methylstickstoffchlorid bildet eine goldgelbe Flüssigkeit von ausserordentlich zu Thränen reizendem Geruch, der sich nur durch grössere Intensität von jenem des Dichloräthylamins unterscheidet. Sein Siedepunkt liegt zwischen 59—60° (uncorr. Thermometer nach Zincke von Dr. Geissler). Nach längerem Stehen scheidet sich daraus ein krystallinisches Produkt ab, das wegen seiner geringen Menge nicht quantitativ untersucht werden konnte. Es ist stark chlorhaltig, zersetzt sich mit Wasser unter Gasentwickelung und, wie es scheint, Rückbildung von Dichlormethylamin; wenigstens trat der Geruch dieser Verbindung auf. Durch wiederholte Rectification lässt sich das Dichlormethylamin vollständig von diesem Körper befreien, ohne dass der Siedepunkt dadurch merklich erniedrigt wird. Das Dichlormethylamin ist ebenso beständig, wie die entsprechende Aethylverbindung. Es wird durch kaltes und warmes Wasser nicht zersetzt, und lässt sich beliebig lange darunter aufbewahren, indem es demselben seinen Geruch ertheilt. Durch Einwirkung von Chlor konnte ich selbst bei — 20° kein Tetrachlorid erhalten. In Wasser suspendirt, trübte es sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Dass die substituirten Chlorstickstoffe aber trotz ihrer hohen Beständigkeit sehr reactionsfähig sind, ersehen wir aus der Abhandlung von Tscherniak. Wenn sich diese Körper ähnlich verhalten, wie das von Michaelis[2]) entdeckte Phosphenylchlorid, so lassen sich eine grosse Anzahl interessanter Resultate vorhersehen. Michaelis und ich[3]) haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylphosphin auf Phosphenylchlorid unter Salzsäureabspaltung glatt das dem Azobenzol analoge Phosphobenzol sich erhalten lässt. Ich hoffe,

[1]) Diese Berichte IX, 143.
[2]) Diese Berichte VI, 602.
[3]) Diese Berichte X, 807 und meine Inauguraldiss., Tübingen 1877.

durch Uebertragung dieser Reaction auf die substituirten Ammoniake und Chlorstickstoffe der Fettreihe zu den Azoverbindungen dieser Reihe zu gelangen. Vorläufige Versuche haben mir gezeigt, dass Aethylamin in der That auf Dichloräthylamin lebhaft einwirkt, indessen kann ich über die Natur der entstandenen Verbindungen heute noch keine Mittheilung machen. Ich bin damit beschäftigt mir grössere Mengen Material darzustellen und möchte mir hiermit das Studium dieser Reaction vorbehalten haben.

Delft, Ende April 1879.

---

205. B. Rathke: Zur Kenntniss der aromatischen Sulfoharnstoffe.

(Eingegangen am 26. April; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es scheint bisher der Beobachtung entgangen zu sein, dass Mono- wie Diphenylsulfoharnstoff sich in wässeriger Kali- oder Natronlauge (nicht aber in Ammoniakflüssigkeit) auflösen und durch Säuren (selbst Kohlensäure) unverändert wieder niedergeschlagen werden. Das Gleiche gilt auch von dem Phenylxanthogenamid,

$$CS\begin{cases} NH.C_6H_5 \\ OC_2H_5, \end{cases},$$

nicht aber von dem Phenylsenföl, welches vielmehr von alkalischer Lauge nicht aufgenommen wird. Man wird daraus schliessen dürfen, dass das genannte Verhalten darauf beruht, dass der Wasserstoff des $NH.C_6H_5$ durch Metall ersetzt wird, was bei dem Senföl, dem dieser Wasserstoff fehlt, eben nicht möglich ist. Tritt Sauerstoff für Schwefel ein, so wird dadurch die erwähnte Eigenschaft aufgehoben: Carbanilid löst sich nicht in Natronlauge.

Die Löslichkeit der genannten Verbindungen in wässerigem Alkali kann zu einem sehr bequemen Mittel werden, um sie von anderen Stoffen zu trennen, indem man sie z. B. einer gemeinschaftlichen Benzollösung durch Schütteln mit Natronlauge entzieht. In der That hat mir dieses Verfahren bei der nachfolgend beschriebenen Untersuchung gute Dienste geleistet.

Mit grossem Vortheil kann dieses Verhalten aber auch zur Entschwefelung der Sulfoharnstoffe dienen, wenn man sich dazu des Bleioxyds bedient. Denn da dieses ebenfalls in Kalilauge löslich ist, so verläuft die Reaction zwischen zwei in Lösung befindlichen Körpern und somit viel schneller und glatter, als wenn bei Anwendung alkoholischer Lösung nur die Oberfläche des Bleioxyds in Anspruch genommen wird. So verfährt man zur Darstellung des Diphenylguanidins zweckmässig folgendermassen. Man übergiesst Diphenylsulfoharnstoff mit starker Kalilauge in angemessenem Ueberschuss, fügt ein gleiches Volum starker Ammoniakflüssigkeit hinzu, trägt auf

1 Molekül des Harnstoffs etwa $1\frac{1}{4}$ Moleküle Bleiglätte ein, welche man vorher mit Wasser fein zerrieben hat, und digerirt im Wasserbade, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einigen Tropfen Bleisalz gekocht, sich nicht mehr schwärzt. Nach Beseitigung der Flüssigkeit wird das Diphenylguanidin durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht, dann durch Natron gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Produkt beinahe ganz rein, die Ausbeute eine sehr befriedigende, während, wenn man nach dem bisherigen Verfahren die Entschwefelung in alkoholischer Lösung vornimmt, grosse Mengen schmieriger Nebenprodukte entstehen, welche schwach basischer Natur sind, daher ebenfalls in der Salzsäure sich auflösen und durch wiederholtes Umkrystallisiren unter grossem Verlust entfernt werden müssen.

Auch für die Darstellung von Phenylcyanamid empfiehlt es sich, die Entschwefelung des Monophenylsulfoharnstoff in wässerigalkalischer Lösung durch Bleioxyd zu bewirken. In diesem Falle bleibt die neue Verbindung in der Kalilauge gelöst und wird durch Neutralisiren mit Essigsäure in farblosen Krystallblättchen ausgefällt. Diese krystallinische Verbindung ist aber nicht, wie bisher angenommen, das Phenylcyanamid selbst, sondern ein Hydrat desselben, welches schon im Exsiccator über Schwefelsäure zerfliesst; die wasserfreie Substanz ist eine zähe, syrupartige Masse, welche an feuchter Luft durch Wasseranziehung oberflächlich wieder krystallinisch erstarrt. Dadurch erklären sich denn sehr einfach die Erscheinungen, welche A. W. Hofmann (diese Berichte III, 267) mit folgenden Worten beschreibt. „Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine durchsichtige, spröde, colophoniumartige Masse, welche keinerlei krystallinische Structur zeigt. Wird dieselbe aber in Alkohol gelöst und einige Stunden lang gelinde erwärmt, so beginnen sich beim Erkalten Krystalle auszuscheiden. Aehnliche Krystallbildung erfolgt auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte. Es gelingt jedoch nicht leicht, die ganze Menge der colophoniumartigen Masse in Krystalle überzuführen." — Das Auflösen in Alkohol und Wiederverdunsten hat wohl keine andere Wirkung als die, die wasserfreie Verbindung durch den Wassergehalt des Alkohols in das Hydrat zu verwandeln.

Beide Phenylsulfoharnstoffe lösten sich sehr reichlich in concentrirter Salzsäure. Das Sulfocarbanilid wird sodann beim Erwärmen bekanntlich zunächst vorzugsweise in Phenylsenföl und Anilin gespalten; bei mehrstündigem Erhitzen treten statt dessen, wie Weith bereits mitgetheilt, reichliche Mengen von Schwefelkohlenstoff und salzsaurem Triphenylguanidin auf, ausserdem aber, wie ich bemerkt habe, auch Carbanilid in grosser Menge. Vielleicht entstehen die beiden letzteren durch Hinzutreten resp. von salzsaurem Anilin und

von Wasser zu Carbodiphenylimid, welches nach folgender Gleichung vorübergehend gebildet werden mag:

$$2 CSN . C_6 H_5 = CS_2 + CN_2 (C_6 H_5)_2 .$$

Monophenylsulfoharnstoff wird durch concentrirte Salzsäure auffallender Weise beim Erhitzen in offenen Gefässen selbst in langer Zeit nicht merklich angegriffen.

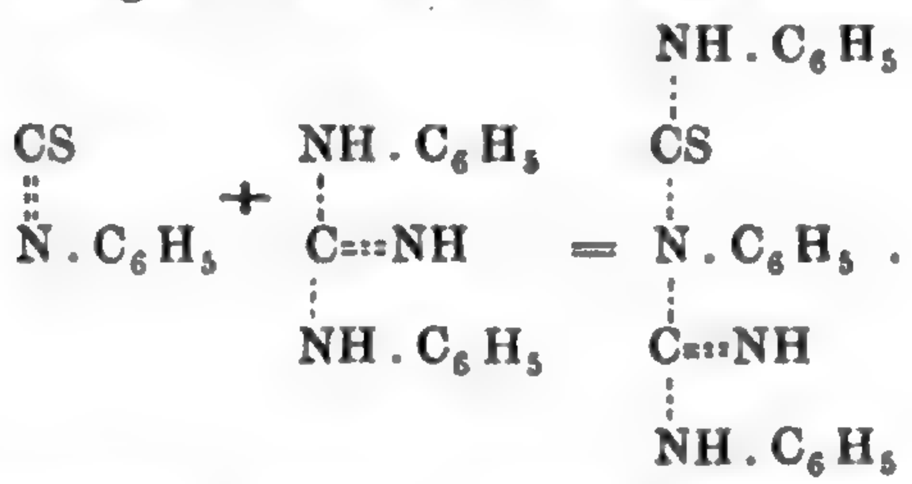
Halle, chem. Institut d. Universität.

---

206. B. Rathke: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf Diphenylguanidin.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einiger Zeit das Thiodicyandiamin beschrieb, welches mit dem sulfocyansauren Guanidin isomer ist, stellte ich Versuche in Aussicht, Substitutionsprodukte dieser Verbindung durch Vereinigung eines Senföls mit substituirten Guanidinen darzustellen. In der That gelingt dieses sehr leicht bei Anwendung von Phenylsenföl und Diphenylguanidin. Werden beide Verbindungen zu gleichen Molekülen zusammengegeben, zur Verdünnung etwas Benzol hinzugefügt und eine Woche lang unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen gelassen, so vereinigen sie sich fast ohne Rest miteinander:



Die neue Basis ist ziemlich wenig in Benzol löslich, sie kann daher ohne erheblichen Verlust auf einen Saugfilter gesammelt und mit etwas Benzol nachgewaschen werden. Zur Reinigung wird sie aus vielem kochenden Alkohol umkrystallisirt, in welchem sie schwer löslich ist, schliesslich nochmals aus Chloroform. In diesem ist die Basis sehr leicht löslich; bei der Verdunstung scheidet sie sich in Krystallkrusten aus, welche auf der Lösung schwimmen.

Die reine Verbindung erscheint vollkommen weiss, die Chloroformlösung besitzt aber eine deutlich gelbgrünliche Farbe. Der Schmelzpunkt liegt genau bei 150°. Leichter als die Basis löst sich das Chlorhydrat in Alkohol und kann in deutlichen Krystallen daraus erhalten werden, welche ebenso wie ihre Lösung einen merklichen Stich ins Grünliche zeigen. Die Säure ist nur schwach gebunden, denn giesst man die alkoholische Lösung des Salzes in vieles Wasser, so scheidet sich die Basis ganz frei von Salzsäure aus.

Wie das Thiodicyandiamin selbst, so scheidet auch dieses Substitutionsprodukt beim Erhitzen mit Silbersalz selbst in angesäuerter Lösung seinen Schwefel sogleich als Schwefelsilber aus. Als besonders charakteristisch kann aber hier diese Reaction nicht bezeichnet werden, denn der Diphenylsulfoharnstoff verhält sich ebenso. Der Schwefel wurde als Schwefelsilber, durch Kochen mit Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bestimmt. Es wurde gefunden in der Basis 9.47 (ber. 9.25), in dem Chlorhydrat 8.40 (ber. 8.37) S.

Lässt man Diphenylguanidin und Phenylsenföl in der Wärme aufeinander wirken, so erhält man ganz andere Produkte, deren Sonderung Schwierigkeiten bietet. Wesentlich die gleichen gewinnt man, und zwar in grösserer Reinheit, wenn man zunächst das vorbesprochene Additionsprodukt darstellt und dasselbe im Paraffinbade während mehrerer Stunden auf 140° erhitzt. Es verwandelt sich dann in eine gelbliche, geschmolzene Masse, welche (im Gegensatz zu dem ursprünglichen Material) in Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie ist ein Gemenge von Diphenylsulfoharnstoff und den sulfocyansauren Salzen zweier Basen. Von diesen ist die eine schwefelhaltig und dadurch ausgezeichnet, dass ihr Chlorhydrat fast unlöslich in Wasser und Alkohol ist, und dass die ammoniakalischalkalische Lösung mit salpetersaurem Silber einen citrongelben Niederschlag giebt, der sich beim Kochen nicht verändert. Die andere ist schwefelfrei, schmilzt unter 100° und ist in Alkohol in jedem Verhältniss löslich; sie löst sich in wässerigen Säuren.

Ich muss mich für jetzt mit diesen dürftigen Notizen begnügen, da es mir für die nächste Zeit durch Krankheit unmöglich gemacht wird, die Untersuchung zu Ende zu führen.

Erhitzt man statt der freien Basis ihr Chlorhydrat einige Stunden auf 140°, so bleibt nichts anderes als chlorwasserstoffsaures Diphenylguanidin zurück, während Phenylsenföl (dem Anschein nach wesentlich in Gestalt von Zersetzungsprodukten) entweicht.

Triphenylguanidin und Phenylsenföl vereinigen sich weder in der Kälte noch in der Wärme miteinander. Dennoch glaubte ich, dass sie in eine wenn auch sehr unbeständige Verbindung einzugehen vermöchten. Wie A. W. Hofmann gezeigt hat, werden nämlich bei Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Sulfocarbanilid und nachfolgender Destillation mit Wasserdämpfen Phenylsenföl und jodwasserstoffsaures Triphenylguanidin erhalten. Es lag die Vermuthung nahe, dass dieses nur die Spaltungsprodukte des Salzes einer schwefelhaltigen Basis seien, welche letztere im freien Zustande vielleicht haltbarer sein möchte, als ihre Salze. Ich verfuhr daher so, dass ich zu der heissen, weingeistigen Lösung des Sulfocarbanilids die berechnete Menge Jod in Lösung hinzufügte und noch ehe die Färbung

des Jods vollends verschwunden war, d. h. nach einigen Minuten[1]), die zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure der Rechnung nach erforderliche Menge von Kalilauge eintrug. Es wurde sodann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und der Alkohol im Wasserbade verflüchtigt. Auch so aber trat ein starker Geruch nach Phenylsenföl auf, und es gelang mir nicht, ausser diesem etwas Anderes aufzufinden als Triphenylguanidin und ein wenig unverändertes Sulfocarbanilid. Es scheint demnach ein Additionsprodukt von Triphenylguanidin und Phenylsenföl wirklich nicht existenzfähig zu sein.

Halle, chem. Institut d. Universität.

207. B. Rathke: Ueber Biguanid.

(Eingegangen am 26. April 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XI, 967) habe ich über eine neue Base berichtet, welche ich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfoharnstoff in sehr geringer Menge als Nebenprodukt erhalten hatte. Es wurde damals aus Mangel an Material weder die Base selbst noch eines ihrer Salze, sondern nur eine Kupferverbindung derselben untersucht, und es war mir damals noch nicht gelungen, die Natur der Verbindung über allen Zweifel sicher zu stellen. Immerhin aber durfte ich sie bereits mit grosser Wahrscheinlichkeit als eine Base ansprechen, welche in gleicher Beziehung zu dem Guanidin steht, wie das Biuret zu dem Harnstoff, was mich veranlasste, ihr den Namen Biguanid zu geben.

Ich habe mir seitdem eine zu eingehenderer Untersuchung ausreichende Quantität der Verbindung beschafft und meine ursprüngliche Annahme vollkommen bestätigt gefunden. Die neue Base hat die Zusammensetzung $C_2N_5H_7$, sie sättigt 2 Moleküle Salzsäure oder 1 Molekül Schwefelsäure und es kommt ihr unzweifelhaft folgende Formel zu:

$$\begin{array}{ccccccccc} NH_2 & - & C & - & NH & - & C & - & NH_2 \\ & & \| & & & & \| & & \\ & & NH & & & & NH & & \end{array}.$$

Sie kann betrachtet werden als aus der Vereinigung gleicher Moleküle Guanidin und Cyanamid hervorgegangen, und in der That kommen die von mir aufgefundenen Darstellungsweisen sämmtlich auf diesen Vorgang hinaus. Immer ist die Ausbeute eine ausserordentlich geringe.

[1]) Die Anwendung von Wärme lässt sich nicht vermeiden, sie ist zur Einleitung der Reaction erforderlich. Bemerkenswerth ist, dass auch die Anwesenheit von etwas Wasser nothwendig ist. In absolutalkoholischer oder Benzollösung ist das Jod ganz ohne Wirkung.

Es wurde eine wässerige Lösung von Cyanamid durch Entschwefelung von Schwefelharnstoff mittelst rothen Quecksilberoxyds dargestellt. Die filtrirte Lösung wurde in vier gleiche Theile getheilt und zu diesen ein Ueberschuss hinzugemischt 1) von freiem Guanidin, 2) von kohlensaurem, 3) von sulfocyansaurem, 4) von bromwasserstoffsaurem Guanidin, von welchem ich gerade von anderen Versuchen her eine reine wohlkrystallisirte Probe zur Verfügung hatte. Die vier Mischungen wurden in Porzellanschalen mehrere Stunden im Wasserbade digerirt und schliesslich zur Trockne gebracht, endlich das erzeugte Biguanid als schwefelsaures Kupferbiguanid in später noch zu besprechender Weise abgeschieden.

Die beste Ausbeute gab das sulfocyansaure, demnächst das kohlensaure Guanidin, während aus dem bromwasserstoffsauren Salz und der freien Base nur Spuren erhalten wurden. Aber auch die beiden ersteren liefern zu wenig Biguanid, als dass man diese Reaction zu seiner Darstellung benutzen konnte.

Das einzige brauchbare Verfahren, welches ich aufgefunden habe, ist das, ein Gemisch von Schwefelharnstoff und sulfocyansaurem Guanidin mit Phosphorchlorid oder mit Brom zu digeriren. Das erwähnte Guanidinsalz erhält man nach Volhard bekanntlich leicht und in reichlicher Menge, wenn man Rhodanammonium einige Stunden auf 190—200° erhitzt. Die Schmelze wurde gepulvert und unmittelbar verwendet. Es wurden 3 Theile des Guanidinsalzes, 2 Theile Sulfoharnstoff und 3 Theile Phosphorpentachlorid (d. i. ungefähr 1, 1 und $\frac{1}{2}$ Molekül) in einer grossen Reibschale schnell zusammengerieben; nach wenigen Secunden tritt eine heftige Erhitzung und Dampfentwickelung ein, während die Masse erweicht und sich röthlich gelb färbt. Die Ausbeute scheint ein wenig erhöht zu werden, wenn man die wieder erstarrte Masse gröblich pulvert, in einen Kolben schüttet und noch 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzt, indem man diesen in kochendes Wasser einsenkt. Um den äusserst lästigen Dämpfen zu entgehen, deren plötzliches und massenhaftes Auftreten die Anwendung des Phosphorchlorids mit sich führt, habe ich dann später dieses durch Brom ersetzt und bin bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, welches diese Gleichungen zu realisiren strebt:

$$\underset{\text{Sulfoharnstoff}}{CSN_2H_4} + 2Br = \underset{\text{Cyanamid}}{CN_2H_2} + 2HBr + S,$$

$$\underset{\text{Cyanamid}}{CN_2H_2} + \underset{\text{Guanidin}}{CN_3H_5} = \underset{\text{Biguanid}}{C_2N_5H_7},$$

eine Reaction, die freilich durch Nebenreactionen stark überwuchert wird.

4 Theile Brom werden in dem mehrfachen Volum Schwefelkohlenstoff gelöst und ein feingepulvertes Gemisch von 3 Theilen sulfocyansaurem Guanidin und 2 Theilen Sulfoharnstoff eingetragen, welches

vor Feuchtigkeit sorgfältig behütet worden war. Es tritt lebhafte Erwärmung ein, so dass gekühlt werden muss. Es muss jetzt noch eine Stunde am Rückflusskühler gekocht werden, wo dann das Brom verbraucht ist und der Schwefelkohlenstoff nur noch eine ziemlich hellrothe Farbe besitzt, die bedingt ist durch ein wenig eines gelösten, festen, rothen Körpers. Als ich es versuchsweise einmal nur in der Kälte einige Stunden stehen liess, wurde gar kein Biguanid gewonnen; ebenso aber auch, als ich bei einem anderen Versuche im verschlossenen Rohr 2 Stunden auf 115° erhitzte. — Nach Abgiessen des Schwefelkohlenstoffs bleibt eine zusammengeballte, gelbe, rothe Masse, ganz ähnlich wie sie bei Anwendung von Phosphorchlorid erhalten wird.

Noch muss ich bemerken, dass ich bei einem Versuche aus Guanidinsalz allein und Phosphorchlorid ebensoviel Biguanid erhielt, wie sonst bei Anwesenheit von Sulfoharnstoff. Ich glaube das aber auf einen Gehalt des rohen sulfocyansauren Guanidins an Sulfoharnstoff zurückführen zu dürfen, der nur sehr gering zu sein braucht, um für die — hier wie immer — ziemlich minimale Menge des auftretenden Biguanids das Material zu liefern. Da man indess keine Sicherheit hat, dass das durch Erhitzen von Rhodanammonium gewonnene rohe Guanidinsalz immer die erforderliche Quantität des Harnstoffs enthält, so habe ich es vorgezogen, auch bei allen ferneren Operationen eine reichliche Menge desselben hinzuzuthun, wie oben angeführt.

Auf denselben Process kommt diejenige Bildungsweise des Biguanids hinaus, welche mich zu seiner Entdeckung führte, Erhitzen von Schwefelharnstoff mit Phosphorpentachlorid oder $CSCl_2$; denn das hier als Hauptprodukt auftretende Thiodicyandiamin verwandelt sich, wie ich früher gezeigt habe, in der Wärme theilweise in das isomere sulfocyansaure Guanidin (vgl. diese Berichte XI, 962).

Die Anwendung von Antimonpentachlorid statt des Phosphorchlorids ergab ein durchaus negatives Resultat. — Auch habe ich versucht, die Einwirkung des Broms unter mehrfach abgeänderten Bedingungen in wässeriger Lösung vorzunehmen, doch immer mit wenig günstigem Erfolge.

Schon vor Publication meiner vorläufigen Mittheilung hatte Nenck sich bemüht, den von mir jetzt als Biguanid bezeichneten Körper darzustellen, indem er die Bildung des Biurets aus Harnstoff nachahmte; er erhitzte kohlensaures Guanidin, erhielt aber statt des gehofften Produkts nur Melamin. Auch ich hatte diesen Versuch damals bereits angestellt und das etwa gebildete Biguanid, wie immer, als schwefelsaure Kupferverbindung abzuscheiden versucht. Aber auch durch diese äusserst empfindliche Reaction konnte kein Biguanid entdeckt werden. Denselben negativen Erfolg hatte das Erhitzen von freiem Guanidin.

Ich kehre zurück zu der gelbrothen Masse, wie sie durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Brom auf ein Gemisch von

sulfocyansaurem Guanidin und Schwefelharnstoff erhalten wurde, um deren weitere Verarbeitung zu besprechen. Sie wurde mit Wasser wiederholt ausgekocht und die nach dem Erkalten filtrirten Auszüge eingedampft, zuletzt im Wasserbade möglichst concentrirt, um Chlor- oder Bromwasserstoff thunlichst zu verflüchtigen. Ein allzulange fortgesetztes Erhitzen der sehr sauren Masse ist jedoch zu vermeiden, da das Biguanid dadurch in nicht unerheblichem Maasse zersetzt wird. Man nimmt sodann mit Wasser auf, übersättigt mit Ammoniak, filtrirt von einem dadurch ausgeschiedenen, schleimigen Niederschlage und bringt zur Krystallisation, saugt die Mutterlauge ab, concentrirt sie von Neuem und trennt wiederum von den beim Erkalten sich ausscheidenden Salzen. Die Krystallisationen enthalten Schwefelharnstoff und, je nachdem Phosphorpentachlorid oder Brom angewendet worden, phosphorsaures Ammoniak und Chlorammonium, bromwasserstoffsaures Guanidin in schönen Säulen u. A. Die sehr leicht löslichen Salze des Biguanids sammeln sich in den letzten Laugen. Ich bin immer nur diesem als dem mich zunächst interessirenden Körper nachgegangen und habe auf die Isolirung der sonstigen Produkte, obgleich diese in weit überwiegender Menge entstehen müssen, verzichtet, weil dadurch die ohnehin sehr mühselige Arbeit noch bedeutend erschwert und das Biguanid selbst sicherlich theilweise, vielleicht ganz meinen Händen entronnen wäre. Zu dessen Abscheidung bin ich immer so verfahren, wie ich es in meiner vorläufigen Mittheilung bereits kurz angegeben habe. Die das Biguanid enthaltende Flüssigkeit wird mit Ammoniak stark übersättigt und zum Kochen erhitzt, sodann eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd allmälig unter fortdauerndem Kochen hinzugefügt, solange bis die Flüssigkeit über dem schwarzen, aus Schwefelkupfer, Cyanamidkupfer und Rhodankupfer bestehenden Niederschlage tiefblau geworden ist. Aus der durch ein Faltenfilter kochend filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten ein in der Kälte äusserst schwer, aber auch in der Hitze keineswegs leicht lösliches Salz in schön rosenrothen, sehr feinen Nädelchen aus, welchem die Zusammensetzung $(C_2N_5H_6cu)_2, H_2SO_4 + aq$ zukommt, die Schwefelsäureverbindung eines Biguanids, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Kupfer vertreten ist. War die Lösung ziemlich concentrirt, so kann es leicht geschehen, dass ein Theil dieses rosenrothen Salzes schon in der Hitze mit dem Schwefelkupfer etc. niederfällt; es empfiehlt sich dann, durch partielle Fällung erst den grössten Theil der unlöslichen Kupferverbindungen auszuscheiden und den durch weiteren Zusatz von Kupfervitriol erfolgenden, geringeren Niederschlag (Cyanamidkupfer nebst etwas des rosenrothen Salzes) in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure nochmals aufzulösen und wiederum kochend mit Ammoniak zu übersättigen und heiss zu filtriren. — Die durch Kupferammoniaksalze tief blauen Mutterlaugen enthalten noch soviel rothes

Salz gelöst, dass man dasselbe nicht verloren geben mag. Die Mutterlaugen von sämmtlichen Darstellungen werden vereinigt und im Wasserbade eingedampft, bis die rückständige Salzmasse kaum mehr nach Ammoniak riecht. Man wäscht dann nach völligem Erkalten alle leicht löslichen Salze mit kaltem Wasser fort, löst den Rückstand in heisser, verdünnter Schwefelsäure und übersättigt mit Ammoniak; nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat, scheidet sich beim Erkalten noch eine nennenswerthe Menge des rosenrothen Salzes aus. Bei einigen sehr wenig ergiebigen Darstellungen von Biguanid blieb dieses sogar bei der ersten Behandlung mit Kupfervitriol und Ammoniak ganz in Lösung und wurde erst nach dem Abdampfen etc. gefällt, offenbar weil die Löslichkeit des rothen Salzes durch die Anwesenheit von Ammoniaksalzen wesentlich erhöht wird.

Das schwefelsaure Kupferbiguanid, dem oft noch etwas Cyanamidkupfer, auch wohl etwas einer weisslichen Substanz beigemischt ist, wird zu seiner Reinigung in verdünnter Schwefelsäure gelöst und zwar am besten in der Kälte, wo dann die letztgenannte Substanz zurückbleibt. Man filtrirt davon ab, verdünnt stark mit kochendem Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten lässt man zweckmässig noch 24 Stunden bedeckt stehen, in welcher Zeit sich die Ausscheidung erst ganz vollendet, sammelt auf einem Saugfilter und wäscht einige Male mit kaltem Wasser nach. — Die geringe Menge Cyanamidkupfer wird hier durch Ammoniak und Ammoniaksalze in Lösung gehalten.

Ich gebe einige Zahlen als Beispiele für die Grösse der Ausbeute. Aus 60 g sulfocyansaurem Guanidin, 40 g Schwefelharnstoff und 60 g Phosphorpentachlorid wurden erhalten 0.8 g lufttrockenes Kupfersalz; aus 150 g Guanidinsalz, 100 g Schwefelharnstoff und 150 g Phosphorpentachlorid erhalten 2.3 g. Das beste Resultat, zu dem ich jemals gelangt bin, war dieses: aus 24 g Guanidinsalz, 16 g Schwefelharnstoff und 32 g Brom (in Schwefelkohlenstofflösung) 0.7 Kupfersalz, d. i. im Verhältniss nahezu das Doppelte wie bei dem vorigen Versuche. Bei Operationen in grösserem Massstabe wurden aber mit Brom auch keine wesentlich höheren Ausbeuten erzielt, als mit Phosphorpentachlorid, aus 100 Th. des Gemisches von Schwefelharnstoff und Guanidinsalz etwa 1 Th. des Kupfersalzes, entsprechend weniger als einem halben Theile Biguanid. Ich habe mich unter diesen Umständen mit der Darstellung weniger Gramme begnügt, welche für die Durchführung der Untersuchung genügten.

Um zu den Salzen des Biguanids selbst zu gelangen, wurde das mehrerwähnte Kupfersalz in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, welche dasselbe in schwefelsaures Biguanid und schwefelsaures Kupferoxyd zerlegt, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. Auch wenn man

von ganz reinem Material ausgegangen ist, enthält diese Lösung etwas schwefelsaures Ammoniak, entstanden durch Zersetzung von Biguanid, welches selbst in der Kälte der mehrtägigen Einwirkung freier Säuren nicht ganz widersteht. Man vermeide desshalb, bei dem Auflösen des Kupfersalzes mehr Schwefelsäure anzuwenden als nöthig. Das schwefelsaure Biguanid wurde einmal aus Wasser umkrystallisirt. Aus ihm wurden das chlorwasserstoffsaure und salpetersaure Salz durch Wechselzersetzung mit den Barytsalzen dieser Säuren, die freie Base durch genaue Zerlegung des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser, das kohlensaure Salz durch Sättigen der Base mit Kohlensäure erhalten.

Das Biguanid und seine Salze sind farblos. Die Base bindet zwei Moleküle einbasischer Säuren und entsprechend ein Molekül der zweibasischen Schwefelsäure zu neutral reagirenden Salzen. Die freie Base und das kohlensaure Salz reagiren stark alkalisch.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems, an welchen die gerade Endfläche und die rechtwinkelige Säule vorherrschen, neben welchen zurücktretend noch die Octaëderflächen vorkommen. Es ist leicht in Wasser löslich. Das vollkommen luftbeständige Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° leicht ausgetrieben wird. Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_2N_5H_7$, $H_2SO_4 + H_2O$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden [1])	
C	12.06	12.13	—
H	4.52	4.61	—
N	35.18	33.95	33.97
H_2SO_4	49.23	49.10	— .

Auf 100 g wasserfreies Salz wurden gefunden 9.35 und 9.23 Wasser (ber. 9.04).

Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln; ebenso, aber weniger wohl ausgebildet, das salpetersaure Salz. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen des kohlensauren Salzes und der freien Basis trocknen im Vacuum zu häutigen Massen ein, welche keine Andeutung von Krystallisation erkennen lassen.

Mit Platinchlorid vereinigt sich das Chlorwasserstoffsalz zu einem in Wasser leicht löslichen und in schönen Krystallen anschiessenden Doppelsalz. Dasselbe hat die Zusammensetzung

$$C_2N_5H_7,\ 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O.$$

Es verliert das Krystallwasser leicht bei 100°. Es wurden gefunden

[1]) Der Stickstoff wurde als Gas gemessen. Diese Bestimmung fehlte mir noch zum Abschluss der Arbeit, als ich erkrankte; ich verdanke sie meinem Freunde, Hrn. Professor Märcker. Eine von mir nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführte Bestimmung hatte, obgleich mit aller Vorsicht verfahren wurde, ein erhebliches Deficit gegeben.

auf 100 g wasserfreie Substanz 38.33 Platin (ber. 38.41) und 6.82 Wasser (ber. 7.03).

Die charakteristische Eigenthümlichkeit des Biguanids ist die, dass sowohl die Base wie ihre sämmtlichen Salze für ein Atom Wasserstoff ein Aequivalent Kupfer aufnehmen können; das Sättigungsvermögen der Base wird dadurch auf die Hälfte herabgesetzt. Diese Salze sind sämmtlich rosenroth, ihre Lösungen rosenroth bis violett; die kupferhaltige Base ist mehr ziegelroth, ihre Lösung in heissem Wasser tief amaranthroth. Man erhält die Salze, indem man die Lösung des betreffenden Biguanidsalzes mit Kupferoxyd kocht oder auch mit dem Kupfersalz der gleichen Säure und dann mit Ammoniak versetzt. Ich habe so das chlorwasserstoffsaure, salpetersaure, schwefelsaure und kohlensaure Salz dargestellt. Sie alle sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; am meisten gilt dieses von dem schwefelsauren Salz. Sie krystallisiren sämmtlich aus der heissen Lösung in schön seidenglänzenden, rosenrothen Nadeln. Die Säure kann ihnen nicht durch Ammoniak, sondern nur durch die stärksten Basen, wie Natron oder Baryt entzogen werden. Zur Darstellung der kupferhaltigen Base kocht man eines ihrer Salze mit Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge von Natron; ein mässiger Ueberschuss des letzteren schadet nicht, wenn das verwendete Salz rein war, so tritt kein Ammoniakgeruch auf; ein Zeichen, dass das Biguanid bei genügender Vorsicht keine Zersetzung erleidet. Die Basis ist in kochendem Wasser weit reichlicher löslich als die Salze, man erhält daher eine ganz tief gefärbte Lösung, aus der beim Erkalten schimmernde, quadratische Blättchen niederfallen; die Flüssigkeit wird schliesslich so gut wie ganz farblos, weil die Base in der Kälte kaum löslich ist.

Das Biguanidkupfer hat die Zusammensetzung $C_2N_5H_6cu + H_2O$. Im Exsiccator über Chlorcalcium entlässt es sein Krystallwasser nicht, im Vacuum über Schwefelsäure nur schwierig im Laufe mehrerer Tage, leichter im Trockenschränkchen bei 100°. (In letzterem Falle wird leicht Kohlensäure angezogen, die das Gewicht vermehrt, man findet daher den Wassergehalt auf alle Weise gar leicht etwas zu niedrig.) Die entwässerte Substanz hat eine mehr ins Violett stechende Farbe; sie zeigt grosse Neigung wieder Wasser aufzunehmen. Die Analyse hatte ich in meiner vorläufigen Mittheilung bereits gegeben.

	Berechnet	Gefunden	
C	16.03	16.06	—
H	4.01	4.17	—
N	46.76	(43.20)	(43.92)
Cu	21.17	20.73	20.79
H_2O	12.02	11.23	—

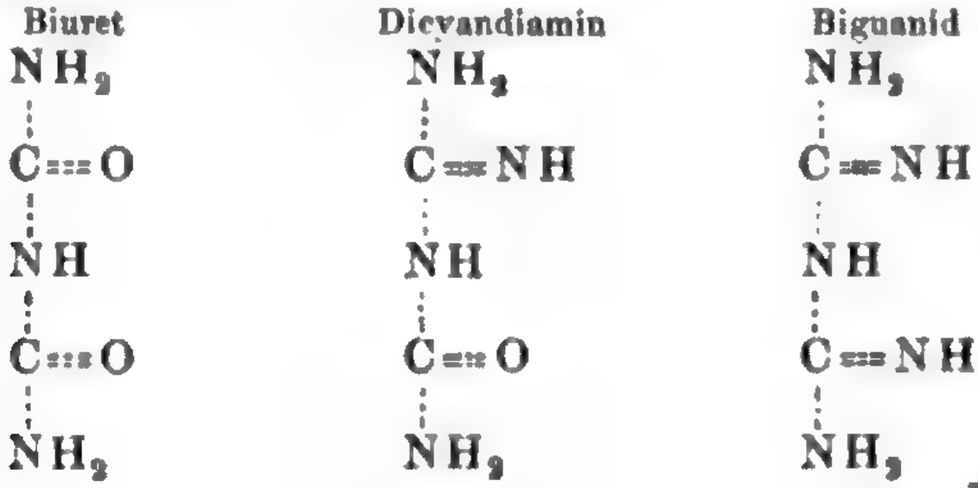
Die Stickstoffbestimmungen, welche nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt wurden, sind um ein Bedeutendes zu niedrig aus-

gefallen. Dieses veranlasste mich früher zu der Vermuthung, dass unter dem Einfluss der heissen Natronlauge bei der Darstellung der Base die Gruppe NH theilweise durch Sauerstoff ersetzt worden und so eine isomorphe Mischung von Biguanidkupfer mit etwas Biuretkupfer entstanden sei; eine Annahme, welche durch das Auftreten eines merklichen Ammoniakgeruchs bei der obigen Darstellung bestätigt zu werden schien. Ich habe mich seitdem überzeugt, dass schwefelsaures Biguanidkupfer, wenn vollkommen rein, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kein Ammoniak liefert, und zweifle nicht, dass das Deficit an Stickstoff seine Erklärung darin findet, dass das Natronkalkverfahren, welches bekanntlich auch bei den Guanidinsalzen gar leicht ein viel zu niedriges Resultat giebt, auch für die vorliegenden Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Mag diese auch immerhin durch ganz besondere Einübung überwunden werden können, so scheint mir für so stickstoffreiche Substanzen doch die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform bei Weitem den Vorzug zu verdienen. Leider war es mir für jetzt nicht mehr möglich, diese meiner Absicht gemäss auszuführen; es bleibt hier eine kleine Lücke, welche ich später auszufüllen hoffe.

Von dem schwefelsauren Biguanidkupfer, von dem schon mehrfach die Rede war, habe ich auch einige theilweise Analysen gemacht; ich stiess dabei auf die Schwierigkeit, dass dieses Salz sein Krystallwasser selbst bei 125° nur schwer vollkommen entlässt, während es eine wesentlich höhere Temperatur nicht verträgt, und dass es dieses Wasser mit äusserster Begierde wieder aufzunehmen strebt, daher es auch nur in wohlverkorkten Gefässen gewogen werden kann. Während sich für wasserfreies Salz 17.55 Kupfer und 27.12 Schwefelsäure berechnen, fand ich bei drei Bestimmungen: 16.92 Kupfer und 25.88 Schwefelsäure; 17.01 Kupfer; 25.60 Schwefelsäure. Diese Zahlen entsprechen einem Salze mit ungefähr 3 pCt. oder annähernd $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, doch möchte ich kaum annehmen, dass dieser schwer zu entfernende Rest des Krystallwassers von dem übrigen sich unterscheide und durch energischere chemische Kräfte festgehalten werde, als dieses.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die drei so nahe verwandten Verbindungen

Biuret Dicyandiamin Biguanid



soviel bisher bekannt die einzigen sind, welche mit Kupferoxyd und Natronlauge gekocht, Verbindungen von rother Farbe erzeugen. Das Biguanid unterscheidet sich von den beiden andern dadurch, dass diese kupferhaltige Verbindung bei ihm noch eine salzfähige Basis ist, deren Salze durch Ammoniak nicht zerlegt werden, und dass demgemäss bei ihm die erwähnte Farbenreaction nicht nur durch Natron, sondern auch schon durch Ammoniak hervorgerufen wird, wobei indess zu bemerken, dass bei Anwendung des letzteren Reagens wegen der Schwerlöslichkeit der Salze die Farbe der Flüssigkeit wenig intensiv ist.

Halle, Chemisches Institut der Universität.

---

208. Karl Heumann: Darstellung und Analyse des Kaliumultramarins.

(Eingegangen am 28. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Reactionsfähigkeit, welche das gelbe Silberultramarin den Haloidmetallen [1]) gegenüber zeigt, gestattet — wie ich bereits im Jahre 1877 mittheilte [2]) — mit Leichtigkeit eine ganze Reihe von Ultramarinen herzustellen, welche andere Metalle an Stelle des Silbers enthalten. Genauer untersucht wurde bis jetzt nur das Kaliumultramarin.

Wird Silberultramarin mit überschüssigem, gepulverten Kaliumchlorid, -bromid oder -jodid im Porzellantiegel erhitzt, so tritt bereits vor Beginn der Schmelzung blaugrüne Färbung ein, doch scheint die Reaction erst völlig beendet zu sein, wenn die Masse erweicht ist. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, welches das entstandene Silber-Kaliumchlorid, (-bromid, u. s. w.) zersetzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Chlorsilbers, resp. Bromsilbers u. s. w. durch Ammoniak oder verdünnte Cyankaliumlösung, hinterbleibt das Kaliumultramarin als prächtig lasurblaues Pulver.

[1]) Auch Methyl- und Aethyljodid liess ich (im Herbst 1877) auf Silberultramarin bei 130—140° im zugeschmolzenen Rohr während 2 Tagen einwirken, das grünliche Produkt gab an Cyankaliumlösung etwas Jodsilber ab und entliess beim Erhitzen ein wenig Methyl- resp. Aethylsulfid. Die eintretende Ersetzung des Silbers durch das Alkoholradical schien sich aber nur sehr schwierig zu vollenden, und eine höhere Temperatur durfte wegen der leichten Zersetzlichkeit des Silberultramarins nicht angewandt werden. Neuere Versuche ergaben, dass auch gasförmiges Methylchlorid beim Zusammentreffen mit erhitztem Silberultramarin oder blauem Natriumultramarin Methylsulfid und Chlorsilber resp. Chlornatrium bildet. Ich habe diese, wie es scheint keiner quantitativen Controle zugängigen Reactionen nicht weiter verfolgt. Hr. de Forcrand, welcher neuerdings (Bull. soc. chim. 31, 161) Silberultramarin mit Jodäthyl 4 bis 5 mal während 60 Stunden auf 180° erhitzte, erhielt ein hell fahlgraues Pulver (von welchem noch keine Analyse mitgetheilt ist), das allen Angaben des Autors zufolge zwar nur als eine in ziemlich hohem Grade zersetzte Substanz angesehen werden kann, indess zweifellos eine gewisse Menge einer organischen Verbindung enthält.

[2]) Diese Berichte X, 1345.

Bei Anwendung von Jodkalium wurde stets das schönste Produkt erhalten, was unter anderem wohl auf die niedrigere Schmelztemperatur des Jodkaliums zurückzuführen ist, da das Silberultramarin beim Erhitzen für sich, wie schon der mehrmalige Farbenwechsel zeigt, Veränderung erleidet. Das zur Analyse dienende Kaliumultramarin war daher mittelst Jodkalium dargestellt worden.

Um den Uebergang des Silberultramarins in die Kaliumverbindung genauer zu verfolgen, wurden 0.8042 g bei 140° getrocknetes Silberultramarin mit 4.4019 g reinem, wasserfreien Jodkalium innig vermischt und im bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete, blaue Masse wurde mit vielem Wasser völlig ausgezogen, und die im Filtrat noch enthaltene Kaliummenge bestimmt. Hiernach berechnete sich die in die Ultramarinverbindung übergegangene Kaliummenge zu 0.1333 g. Das erhaltene Kaliumultramarin enthielt nach dem Ausziehen mit Cyankaliumlösung und völligem Auswaschen nur noch eine Spur von Silber und somit war das im Silberultramarin enthaltene Silber (0.3857 g) so zu sagen völlig durch Kalium ersetzt worden. Da jenem Silbergehalt 0.1396 g Kalium äquivalent sind, so ist der Ersatz des Silbers durch Kalium ein äquivalenter gewesen.

Bei der Darstellung des Kaliumultramarins in etwas grösserer Menge zeigte das Produkt immer einen sehr geringen Gehalt an Silberflittern, welche wohl von einer Reduction des Jodsilbers durch die Schwefligsäureverbindungen herrührten und durch Schlämmen ohne grossen Substanzverlust nicht entfernt werden konnten. Es blieb daher nichts übrig, als das Silber durch Behandeln der ganzen Masse mit Jodlösung und nachherigem Ausziehen mit Cyankaliumlösung herauszunehmen; aber selbst nach wiederholter Ausführung dieser Operation zeigte das Kaliumultramarin bei der Analyse noch eine wägbare Menge von Silber. Zu den Analysen wurde bei 140° bis zu constantem Gewicht getrocknetes Kaliumultramarin benutzt, welches von zwei verschiedenen Darstellungen herrührte; das Produkt der ersten Darstellung (I) war nur einmal, das der zweiten (II) aber mehrmals mit Jod und Cyankaliumlösung behandelt worden.

	I.	II.
K	24.66 [1])	24.42 [2])
Al	13.48	13.51
S (Gesammt-)	7.16	6.79
Si	14.74	15.29
Thonrückstand	1.03	—
Silber	0.22	0.13
H_2O [3])	1.33	—.

[1]) Als Kaliumsulfat bestimmt.

[2]) Als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

[3]) Durch Auffangen des beim Glühen entweichenden Wassers in einer gewogenen Chlorcalciumröhre bestimmt.

Die mehrmalige Behandlung des zur Analyse II dienenden Materials mit Jodlösung kann möglicherweise eine geringfügige Zersetzung des Kaliumultramarins veranlasst haben, was sich durch den etwas geringeren Gehalt desselben an Schwefel und Kalium und die Vermehrung des Siliciumbetrags auszudrücken scheint. Der geringe Silbergehalt, sowie das bei 140° noch nicht ausgetriebene Wasser und der durch Säuren nicht aufschliessbare sogen. Thonrückstand gehören nicht zur Ultramarinverbindung und müssen daher in Abzug gebracht werden, wenn man über die Zusammensetzung der letzteren Aufschluss haben will. Bei einer solchen Berechnung ergeben sich folgende Zahlen:

	I.	II.	Mittel	Atomverhältniss	
K	25.31	24.98	25.19	0.644 oder	2.88
Al	13.83	13.86	13.84	0.503	2.25
S	7.34	6.94	7.14	0.223	1
Si	15.13	15.68	15.40	0.550	2.46
O (Diff.)	38.39	38.54	38.43	2.401	10.76.

Das als Ausgangsmaterial dienende Marienberger Blau (der sog. kieselarmen Reihe) von möglichster Reinheit und das daraus dargestellte Silberultramarin ergaben bei analoger Berechnungsweise folgende Zusammensetzung:

	Natriumultramarin			Silberultramarin	
		Atomverhältniss			Atomverhältniss
Na	17.07	2.96	Ag	48.66	3.00
Al	16.13	2.34		9.23	2.23
S	8.02	1		4.81	1
Si	17.69	2.52		10.24 [1])	2.43
O	41.09	10.27		27.06	11.27.

Frühere Versuche haben jedoch gezeigt, dass bei der Zersetzung des Silberultramarins durch Säuren sich $\frac{1}{3}$ des Silbers mit genau der Hälfte des gesammten Schwefels verbunden als Ag_2S abscheidet und wir müssen daher die Verhältnisszahlen mindestens verdoppeln, um dieser Zersetzung Rechnung zu tragen.

Es ergeben sich dann folgende Atomverhältnisse:

	Natrium-ultramarin	Silber-ultramarin	Kalium-ultramarin
M'	5.9	6.0	5.8
Al	4.7	4.5	4.5
Si	5.0	4.9	4.9
S	2	2	2
O	20.5	22.5	21.5.

Hieraus ist zu ersehen, dass die näher untersuchten Ultramarine der sogen. kieselarmen Reihe auf 2 Atome Schwefel, 6 Atome des

[1]) In der früheren Mittheilung (diese Berichte XII, 61) steht durch einen Druckfehler 10.04

einwertigen Metalls enthalten; dagegen ist nicht anzunehmen, dass die gefundenen Aluminium- und Siliciummengen vollständig zur Constitution des Ultramarins gehören. Die nicht wohl zu vermeidende Einwirkung der Luft auf das bereits gebildete, erhitzte Ultramarin veranlasst eine geringfügige Zersetzung desselben, welche — wie durch directe Versuche an zuvor fertig ausgewaschenem Ultramarin nachgewiesen ist — bewirkt, dass beim nachherigen Auswaschen etwas Natrium und Schwefelsäure in Lösung gehen. Hierdurch muss nothwendigerweise die Menge des Aluminiums und Siliciums im fertigen Produkt etwas zu gross erscheinen im Vergleich zur reinen Ultramarinverbindung; bei einem Atomverhältniss von 4 Atomen Silicium und 4 Atomen Aluminium auf 6 Atome Natrium würde das Ultramarinblau eine dem Hauyn analoge Formel besitzen, dessen nahe Beziehungen zum Ultramarin den Gegenstand einer demnächstigen Mittheilung bilden soll.

Das Kaliumultramarin erscheint unter dem Mikroskop bei 690facher Vergrösserung als ein gleichartiges Pulver aus durchsichtigen, blauen Körnchen von unregelmässiger Gestalt. Die schöne, dunkelblaue Farbe des Kaliumultramarins zeigt im Vergleich zu dem als Ausgangsmaterial dienenden Marienberger Blau einen etwas grünlichen Stich, resp. letzteres erscheint ein wenig röthlicher. Da bei manchen Darstellungen des Kaliumultramarins ein mehr grünblaues Produkt erhalten wurde, so suchte ich nach der Veranlassung und fand, dass die Art des Erhitzens bei jener Operation von Einfluss ist, und dass ferner Silberultramarin, welches für sich zuvor soweit an der Luft erhitzt worden war, bis es eine blass röthliche Farbe angenommen hatte, nun beim Schmelzen mit Jodkalium oder Jodnatrium keine blauen, sondern schön grasgrüne Ultramarine lieferte. Die Ursache dieser höchst sonderbaren, mit der Erwartung im directesten Gegensatz stehenden Erscheinung ist noch aufzuklären.

Bei der Zersetzung durch verdünnte Säuren entwickelt das Kaliumultramarin Schwefelwasserstoff; wurde vor dem Säurezusatz eine Silber- oder Kupfersalzlösung beigefügt, welche die Schwefelwasserstoffentwicklung verhindert, so war höchstens eine Spur von schwefliger Säure durch den Geruch wahrzunehmen. Im Niederschlag findet sich gallertartige Kieselsäure, der sogen. Thonrückstand und freier Schwefel.

Wird Kaliumultramarin mit conc. Silbernitratlösung in gelinder Wärme digerirt, so geht es in wenigen Augenblicken in lebhaft gelbes Silberultramarin über, welches seinerseits nach dem Auswaschen und Trocknen durch vorsichtiges Erhitzen mit Jodkalium wiederum in ein Kaliumultramarin zurückverwandelt werden kann, dessen Farbintensität von derjenigen des ursprünglich angewandten durchaus nicht verschieden ist.

Die directe Darstellung eines Kaliumultramarins nach einem der Natriumultramarinfabrikation analogen Verfahren ist schon vielfach vergeblich versucht worden. Guimet[1]) gab zwar an, auf diesem Wege ein weisses Kaliumultramarin erhalten zu haben, aber da er es unterlassen hat, eine Analyse seines Produktes auszuführen, so bleibt es zweifelhaft, ob in der That ein den Natriumultramarinen analog oder ähnlich zusammengesetzter Körper gewonnen wurde.

Zürich, chem.-techn. Laborat. des Polytechnikums.

---

209. H. F. Wiebe: Ueber die wärmemechanische Beziehung zwischen dem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt der starren Elemente.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Auf Seite 610 des XI. Jahrganges dieser Berichte habe ich eine kurze Mittheilung über den auf das Atomvolumen bezogenen Ausdehnungscoëfficienten der Elemente im starren Zustande gemacht. Gegenwärtig bin ich in der Lage von einer Anwendung dieser physikalischen Grösse zu sprechen, welche theoretisches wie vielleicht auch einiges praktisches Interesse haben möchte.

Bei der Ausdehnung der starren und flüssigen Körper durch die Wärme bewirkt der Zuwachs der vorhandenen Wärmespannkraft eine Entfernung der Moleküle von einander. Die Ausdehnung wirkt also der gegenseitigen Anziehung der Moleküle entgegen. Im Gaszustande ist diese nahezu ganz aufgehoben und wir erkennen hier das wahre Ausdehnungsgesetz in fast voller Reinheit. Anders bei den starren und flüssigen Körpern, die aus Molekülgruppen bestehen. Nichtsdestoweniger lässt sich aber hier eine Beziehung aufdecken, die uns zum wenigsten den Weg zeigt auch für diese Phänomene ein allgemein giltiges Gesetz zu finden. Freilich müssen wir zum Voraus betonen, dass die vorhandenen Beobachtungsdaten lückenhaft sind und zum Theil nicht die erforderliche volle Sicherheit gewähren, aber dessen ungeachtet wird man die unsern Betrachtungen zu Grunde liegende, maassgebende Anschauung nicht verkennen.

Wir werden nämlich nachweisen, dass für eine Reihe von Körpern diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um bei constantem Druck einer Atmosphäre gleiche Volumina derselben vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt zu erwärmen zu ihrem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoëfficienten in demselben constanten Verhältniss steht.

Für das Quecksilber sind die Daten am genauesten bekannt, auch verbürgt das regelmässige Verhalten seiner Eigenschaften zur Tempe-

---

[1]) Bull. soc. chim. 29,99.

ratur die nöthige Sicherheit, um als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen dienen zu können. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers in der Nähe des Siedepunktes ist = 0.0001882 [1]); sein Atomvolumen $= \frac{199.8}{13.596} = 14.6955$; also der auf dieses bezogene absolute Ausdehnungscoëfficient $= 0.0027657 = \frac{1}{361.6}$. Die Ausdehnung repräsentirt denjenigen Theil der zugeführten Wärme, der zur Ueberwindung der innern (Cohäsions-) Kräfte aufgewendet wird, wir haben also in dem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoëfficienten ein Wärmemaass, welches diesen bei 0° = 1 gesetzten Kräften das Gleichgewicht hält.

Der Schmelzpunkt des Quecksilbers liegt bei —40°, der Siedepunkt bei 355.8° [2]), der Abstand beider beträgt somit 395.8°; die mittlere specifische Wärme des Quecksilbers, welche mit der Temperatur sehr wenig veränderlich, ist nach Regnault 0.0333, das Produkt aus beiden Zahlen 13.18014. Da die specifische Wärme auf Wasser als Einheit bezogen ist, muss das Produkt mit dem auf Wasser als Einheit bezogenen specifischen Gewicht des Quecksilbers = 13.596 multiplicirt werden, um diejenige Wärmemenge zu erhalten, welche sich auf gleiche Volumina bezieht. Das Resultat giebt die Zahl 179.2, fast die genaue Hälfte des umgekehrten absoluten Ausdehnungscoëfficienten 361.6. Hätten wir die specifische Wärme des Quecksilbers auf starres Wasser = 1 bezogen, so wäre, da bekanntlich die specifische Wärme des Wassers im flüssigen Zustande doppelt so gross wie im starren ist, die Zahl gleich dem umgekehrten absoluten Ausdehnungscoëfficienten geworden.

Bezeichnet allgemein: d die Dichte, a das Atomgewicht, α den cubischen Ausdehnungscoëfficienten, c die specifische Wärme, wenn flüssiges Wasser als Einheit dient, s den Siedepunkt und σ den Schmelzpunkt eines Körpers, so besteht die Beziehung

$$\frac{\frac{d}{\alpha \cdot a}}{d \cdot c \cdot (s - \sigma)} = 2.$$

Die Dichte hebt sich in dem Bruch und wir erhalten die vereinfachte Gleichung

$$2 \cdot \alpha \cdot a \cdot c \cdot (s - \sigma) = 1.$$

In der folgenden kleinen Tabelle sind für einige Körper die Zahlen zusammengestellt.

---

[1]) Aus Wüllner's empirischer Formel nach den Beobachtungen Regnaults, die bis 300° reichen, berechnet.

[2]) Annales de Chimie et de Physique 1878, T. XIV, p. 409.

Element	d	a	α	c	s	σ	$\frac{\frac{d}{\alpha . a}}{c . d(s-\sigma)} = 2$
S	2.04	31.98	0.0002670	0.1710	447	113.6	$\frac{238.9}{116.3} = 2.05$
Se	4.60	78.00	0.0001696	0.0801	700	217	$\frac{358.5}{177.97} = 2.02$
P	2.30	30.96	0.0003556	0.1900	278.0	44.5	$\frac{208.9}{102.4} = 2.04$
Hg	13.965	199.8	0.0001882	0.0333	355.8	—40	$\frac{361.6}{179.2} = 2.02$

Für andere Elemente, deren Siedepunkt und Schmelzpunkt bekannt ist, fehlen die Angaben für den cubischen Ausdehnungscoëfficienten in höheren Temperaturen, wir wählen deshalb bei diesen wenigen noch zur Verfügung stehenden Beispielen den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40° (β_{40}) und reihen dann der Controle wegen S und Se nochmals ein. Wir erhalten die folgenden Zahlen.

Element	d	a	β_{40}	c	s	σ	$\frac{\frac{d}{\beta_{40} . a}}{c . d(s-\sigma)} = 9$
S	2.04	31.98	0.00006413	0.1710	447	113.6	$\frac{997}{116.3} = 8.92$
Se	4.60	78.00	0.00003680	0.0801	700	217	$\frac{1603}{177.97} = 9.01$
Zn	7.15	64.09	0.00002918	0.0935	1040	412	$\frac{3775}{419.83} = 8.99$
Cd	8.65	111.06	0.00003069	0.0567	860	315	$\frac{2526}{267.3} = 9.44$

Mit Ausnahme des Cadmiums, dessen specifische Wärme mit der Temperatur stark wächst, finden wir auch hier eine Uebereinstimmung, die man besser nicht verlangen kann. Dass wir die Zahl 9 erhalten, hängt offenbar mit dem zufälligen Umstande zusammen, der uns den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40° zum Ausgangspunkt wählen liess. Es ist zwar prinzipiell nicht richtig, diesen Ausdehnungscoëfficienten zu benutzen, da die entsprechenden Temperaturintervalle bei den verschiedenen Körpern nicht nothwendig gleichwerthig sein müssen, jedoch zeigt die gute Uebereinstimmung der Quotienten, dass dadurch kein wesentlicher Fehler begangen wird. Wir stehen deshalb auch nicht an, auf eine praktische Consequenz hinzuweisen. Aus der Formel der letzten Tabelle lässt sich nämlich, wenn alle übrigen Factoren bekannt sind, der Siedepunkt der Elemente berechnen, und

damit wäre ein Hülfsmittel zur Bestimmung hoher Temperaturen gewonnen. Man hat einfach

$$s = \frac{1}{9\beta_{40}\,a.c} + \sigma.$$

Z. B. ergiebt sich dann unter Zugrundelegung der Schmelzpunktzahlen von Deville für Silber und Gold

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ag	916°	1870°
Au	1037°	2240° ,

welche letzteren Zahlen sich nicht allzu weit von der Wahrheit entfernen dürften.

Wir sind uns vollkommen bewusst mit unseren Darlegungen den strengen Beweis für die allgemeine Giltigkeit unseres Gesetzes wegen der beschränkten Anzahl der Beispiele nicht erbracht zu haben, glauben aber dem gegenüber nochmals betonen zu müssen, dass wir zu den Resultaten an der Hand einer rationellen Anschauung gelangten.

Berlin, im April 1879.

---

210. Emil Fischer und Otto Fischer: Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. O. Doebner „Zur Kenntniss des Malachitgrüns" [1]).

(Eingegangen am 1. Mai.)

In unserer Abhandlung über Triphenylmethan und Rosanilin haben wir beiläufig auch unsere Ansicht über einen von O. Fischer entdeckten grünen Farbstoff entwickelt, welcher durch Oxydation der aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltenen Leukobase $C_{23}H_{26}N_2$ entsteht und den wir für identisch mit dem später von O. Doebner aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin erhaltenen sog. Malachitgrün hielten.

Eine Bestätigung dieser Ansicht glaubten wir etwas später [2]) in einer neuen Bildungsweise des Methylvioletts aus einer farblosen als Hexamethylparaleukanilin betrachteten Base gefunden zu haben, weil die Farbstoffbildung in diesem letzteren Falle der Oxydation der ersten Base anscheinend ganz analog verlief.

Unsere rein sachliche Erörterung dieser Frage ist vor Kurzem von Hrn. Doebner einer in ihrem persönlichen Theile ganz ungerechtfertigten Kritik unterzogen worden, welche uns zu einer nochmaligen ausführlicheren Discussion desselben Gegenstandes nöthigt.

Es scheint uns dabei zweckmässig, zwei wesentlich von einander verschiedene Fragen getrennt zu erörtern. Die erste derselben ist

---

[1]) Diese Berichte XI, 2274.
[2]) Ebendaselbst XI, 2095.

eine persönliche und hat die Priorität der Entdeckung des sog. Malachitgrüns zum Gegenstande; die zweite betrifft die Constitution dieses Farbstoffs und wird erst in der nachfolgenden, sachlichen Notiz besprochen werden.

Was den ersten Punkt angeht, so citirt Hr. Doebner den darauf bezüglichen, von ihm beanstandeten Passus unserer Abhandlung theilweise wörtlich und knüpft daran folgende Bemerkung:

„Diese Darstellung ist in der That geeignet, bei jedem in der betreffenden Literatur nicht genau Orientirten den Eindruck hervorzurufen, als hätten die HH. Fischer schon vor dem Erscheinen meiner Abhandlung über das Malachitgrün einen vollkommen definirten Farbstoff durch Oxydation der Base aus Bittermandelöl dargestellt und eingehend untersucht und als sei dessen Identität mit Malachitgrün ausser allem Zweifel. Es würde sich gegen den Gang der Beweisführung Nichts einwenden lassen, wenn die Voraussetzungen Thatsachen wären. In Wirklichkeit verhält sich indess, wie man sich bei einer genauen Durchsicht der Literatur überzeugen kann, die Sache anders.

Hr. O. Fischer hat allerdings beobachtet, dass die durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Dimethylanilin dargestellte Base bei der Oxydation eine grüne Farbenreaction giebt, und später wurde von den HH. E. und O. Fischer das gleichzeitige Auftreten von Ameisenaldehyd beobachtet. Indess ist dieses Produkt keineswegs als ein greifbares chemisches Individuum definirt, geschweige denn analysirt worden. Es liegen ferner keinerlei Versuche vor, durch welche die Voraussetzung von dessen Identität mit dem analytisch wohl charakterisirten Malachitgrün aus Benzotrichlorid irgendwie begründet wäre. Wenn daher die HH. Fischer von einem als Handelsprodukt bekannten Farbstoff sprechen, so können sie doch wohl nur den durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin dargestellten Farbstoff, der allerdings Handelsprodukt ist, meinen, nicht aber jenes Oxydationsprodukt der Base aus Bittermandelöl.“

Zum Beweise, wie wenig diese Darstellung dem wirklichen Sachverhalt entspricht, genügt es zum Theil schon, einen Satz aus unserer ersten Abhandlung [1]) hier nochmals anzuführen, welcher sich unmittelbar an den obigen Passus anschliesst, aber trotzdem von Hrn. Doebner vollständig ignorirt wird. Derselbe lautet: „Was die von unseren Resultaten abweichenden Beobachtungen Doebner's betrifft, so wäre es immerhin möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass dieselben auf einer Verschiedenheit des aus Benzotrichlorid gewonnenen Malachitgrüns, welches wir nicht untersucht haben, von

[1]) Liebig's Annal. 194, 298.

dem aus Tetramethyldiamidotriphenylmethan entstehenden Farbstoff beruhen."

Mit diesen Worten ist im Zusammenhang mit der vorhergehenden Auseinandersetzung nach unserer Ansicht klar und unzweideutig gesagt, dass wir damals aus der Leukobase ein als chemisches Individuum definirtes Produkt gewonnen haben müssen, dass diese Verbindung bei der Reduction eine bei 102° schmelzende Leukobase liefert, und dass wir endlich unter dem als Handelsprodukt bekannten Farbstoff nur diesen Körper, nicht aber das aus Benzotrichlorid entstehende Malachitgrün meinen konnten.

Um weiteren derartigen Irrthümern vorzubeugen, scheint es uns zweckmässig, dem aus Bittermandelöl hergestellten Farbstoff einen besonderen Namen „Bittermandelölgrün" beizulegen, um damit die Verschiedenheit des Ursprungs, nicht aber zugleich eine wirkliche Verschiedenheit von dem Doebner'schen Malachitgrün zu bezeichnen.

Die Identität beider Farbstoffe ist uns seit dem Erscheinen der ersten Abhandlung des Hrn. Doebner kaum zweifelhaft gewesen, da die Eigenschaften des Bittermandelgrüns vollständig mit der dort gegebenen Beschreibung des Malachitgrüns übereinstimmten und die Analogie der verschiedenen Darstellungsmethoden beider Produkte ungezwungen zu derselben Ansicht führte.

Trotzdem haben wir diese Identität selbst dann nur als wahrscheinlich hingestellt, nachdem es uns gelungen war, durch Reduction des Bittermandelölgrüns eine Leukobase zu gewinnen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften, Krystallform und Schmelzpunkt (102°) mit der von Hrn. Doebner aus Malachitgrün erhaltenen Leukobase grosse Aehnlichkeit zeigte. In der späteren Abhandlung giebt Hr. Doebner den früher bei 97—98° gefundenen Schmelzpunkt seiner Leukobase ebenfalls bei 101° und trotz dieser übereineinstimmenden Resultate behauptet er gleichzeitig, dass keinerlei Versuche vorlägen, durch welche die Voraussetzung von der Identität des Malachit- und Bittermandelölgrüns begründet wäre.

Zu dieser Behauptung und der erwähnten auffallend irrthümlichen Auffassung unserer Darstellung gelangte Hr. Doebner zum Theil offenbar durch seine eigenen Versuche über die Oxydation des Tetramethyldiamidotriphenylmethans. Er findet, dass dieser Process ein keineswegs glatter sei, dass dabei ähnlich wie bei der Oxydation des Leukanilins eine Reihe verschiedener, unbeständiger Produkte gebildet werden und dass hier von der Entstehung eines „Farbstoffs von bestimmter Constitution" kaum die Rede sein könne.

Wir müssen diese Beobachtungen jedoch als sehr oberflächliche bezeichnen.

Die Farbstoffbildung gelingt unter den von uns früher angegebenen Bedingungen bei der Oxydation der Leukobase in verdünnter,

schwach schwefelsauren Lösung mit Braunstein bei einiger Uebung sehr leicht und wir haben nicht allein selbst wiederholt kleinere Mengen des Farbstoffs in dieser Weise dargestellt und isolirt, sondern auch seit längerer Zeit die Gewissheit erlangt, dass ein ähnliches Verfahren für die fabriksmässige Herstellung des Produkts dient.

In engem Zusammenhang mit dieser Frage nach der Existenz des Bittermandelölgrüns steht der zweite, von Hrn. Doebner gegen uns indirect erhobene Vorwurf, dass wir, ohne je einen wirklichen Farbstoff unter Händen gehabt zu haben, in der oben citirten Abhandlung durch theoretische Speculationen über ein nicht „greifbares" Produkt ihm die wissenschaftliche Entdeckung und Bearbeitung eines technisch wichtigen Farbstoffs hätten streitig machen wollen. Zur weiteren Wiederlegung dieser Beschuldigung wird es genügen, die von Hrn. Doebner selbst gegebene geschichtliche Darstellung durch einige wesentliche Zusätze zu vervollständigen.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über das Phtaleïn und Saliceïn des Dimethylanilins, welche die ersten aus dieser Base direct darstellbaren grünen Farbstoffe waren, hat der Eine [1]) von uns im Juli 1877 die Beobachtung gemacht, dass aus Bittermandelöl und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink eine farblose Base von der Formel $C_{23}H_{26}N_2$ entsteht, deren „Salze sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schön blaugrünen Farbstoffen oxydiren".

Für eine erfolgreiche technische Verwerthung dieser Produkte, welche alle Eigenschaften eines guten, auf der Faser fixirbaren Farbstoffs besassen, schien bei dem damaligen hohen Preise des Bittermandelöls wenig Aussicht vorhanden zu sein. Die wissenschaftliche Untersuchung derselben erlitt durch die gemeinschaftliche Rosanilinarbeit eine längere Unterbrechung.

Im December desselben Jahres fanden wir, dass das Rosanilin und die ihm verwandten Farbstoffe Derivate des Triphenylmethans seien. Es gehörte nicht viel Combinationsgabe dazu, um den Zusammenhang jener grünen Farbstoffe mit dem Rosanilin zu erkennen und wir haben desshalb bald nachher gemeinschaftlich die Untersuchung derselben wieder aufgenommen. Eine darauf bezügliche Bemerkung findet sich in der Notiz von O. Fischer [2]) „Ueber Condensationsprodukte tertiärer, aromatischer Basen" vom 1. Mai 1878, wo ausdrücklich die färbenden Eigenschaften dieser Produkte, welche nur als verschiedene Salze derselben Farbbase betrachtet werden konnten, nochmals erwähnt werden und auf ihre Beziehungen zum Rosanilin in unzweideutiger Weise hingewiesen wird.

---

[1]) Diese Berichte X, 1625.
[2]) Ebendaselbst XI, 950.

Unmittelbar nachher [1]) gelangten wir durch die entscheidenden Versuche über die Constitution des Rosanilins zu der auch später von uns vertretenen Ansicht über die Natur des Bittermandelölgrüns.

Inzwischen war am 29. März die Patentanmeldung über das Doebner'sche Verfahren zur Herstellung des Malachitgrüns erfolgt. Dieselbe kam viel später zu unserer Kenntniss und enthielt Nichts, was unsere Versuche und Ansichten über das Bittermandelölgrün irgendwie beeinflussen konnte.

Erst nach dem Erscheinen der vorher erwähnten Notizen über das Bittermandelölgrün erfolgte dann die erste wissenschaftliche Publication des Hrn. Döebner [2]) über das Malachitgrün, in welcher derselbe allerdings die erste Analyse des Produktes mittheilte und sein Verhalten gegen reducirende Agentien beschrieb. Schon in dieser Abhandlung bemüht sich Hr. Doebner, die Existenz des Bittermandelölgrüns möglichst in Zweifel zu ziehen; er spricht nur von grünen Produkten und ignorirt unsere Aeusserungen über den Zusammenhang dieses Farbstoffs mit der Rosanilingruppe vollständig. Wenn wir nun in unserer späteren Abhandlung, nachdem wir mit dem Bittermandelölgrün die für das Malachitgrün beschriebene Reduction zur Leukobase ausgeführt hatten, uns für die Identität beider Produkte erklärten und gleichzeitig die Ignorirung unserer früheren Aeusserungen über die Natur des Bittermandelölgrüns und seine Beziehungen zum Rosanilin nur als eine Bezweiflung unserer Ansichten bezeichneten, so kann Hr. Doebner daraus doch unmöglich das Recht herleiten, unsere Darstellung für eine Entstellung der Thatsachen zu erklären.

Ebenso verhält es sich mit unserer Bemerkung über die fabriksmässige Herstellung des Bittermandelölgrüns. Wir haben damit Hrn. Doebner nicht das Verdienst streitig machen wollen, durch seine Entdeckung die erste Anregung zur industriellen Verwerthung dieses Farbstoffs gegeben zu haben. Da jedoch sein Verfahren durch Patent geschützt war, so durfte es nicht Wunder nehmen, dass sich das Interesse der Farbenchemiker sofort in erhöhtem Maasse der älteren, publicirten Methode zuwandte. Die Schwierigkeiten der fabriksmässigen Gewinnung von Bittermandelöl waren viel geringer, als man Anfangs geglaubt; die Condensation desselben mit Dimethylanilin verläuft sehr glatt [3]) und die spätere Oxydation der Leukobase liefert eine befriedigende Ausbeute an Farbstoff. Kurz, die Bemühungen der Techniker waren bald so erfolgreich, dass wir bereits Anfangs September vorigen Jahres von einer Farbenfabrik grössere Mengen des Bittermandelölgrüns als Chlorzinkdoppelsalz beziehen konnten. Wir waren also wohl

[1]) Diese Berichte XI, 1081

[2]) Ebendaselbst XI, 1236.

[3]) Die frühere Vorschrift zur Darstellung des Tetramethyltriamidotriphenylmethans ist dahin zu modificiren, dass man besser die Masse sofort auf 100° erwärmt.

berechtigt, in unserer späteren Abhandlung von einer industriellen Herstellung dieses Farbstoffs zu reden.

Wir können dieser Bemerkung jetzt die uns von der Direction der Badischen Anilin- und Sodafabrik zugegangene freundliche Mittheilung beifügen, dass die ersten Versuche zur Verwerthung des Bittermandelölgrüns im März vorigen Jahres, also noch vor der Patentanmeldung über das Malachitgrün dort angestellt wurden, dass die technische Darstellungsmethode des Produktes bereits Ende April festgestellt war und dass der als „Victoriagrün" von dieser Fabrik in den Handel gebrachte Farbstoff ausschliesslich nach dem Bittermandelölverfahren gewonnen wird.

---

211. Emil Fischer und Otto Fischer: Ueber Farbstoffe der Rosanilingruppe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 1. Mai.)

Bittermandelölgrün.

Die Oxydation der aus Bittermandelöl gewonnenen Leukobase gelingt nach unseren Versuchen leicht, wenn man die verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung derselben mit feinvertheiltem Braunstein oder Manganoxyd in der Kälte behandelt. Ein grösserer Ueberschuss von Säure und Oxydationsmittel ist dabei zu vermeiden, weil der gebildete Farbstoff alsdann weitere Veränderungen erleidet. Aus der tiefgrünen, vom Braunstein getrennten Lösung kann man bei kleineren Operationen den Farbstoff nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak fällen und mit Aether extrahiren. Zur Reinigung der Base eignet sich das in kaltem Wasser schwer lösliche, krystallisirende Chlorzinkdoppelsalz. Dasselbe bildet im reinen Zustande prachtvoll glänzende, grüne Blättchen. Aus demselben wird die freie Base durch Zersetzen mit Ammoniak in fast farblosen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in farblosen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen krystallisiren.

Von den Salzen derselben haben wir nachträglich noch das Pikrat analysirt. Die gefundenen Werthe kommen den von Doebner für das Pikrat des Malachitgrüns gegebenen Zahlen sehr nahe

	Gefunden	Doebner findet	
C	62.04	62.23	62.55
H	5.05	5.07	5.32.

Das Salz krystallisirt aus heissem Benzol ebenso wie die entsprechende Verbindung des Malachitgrüns in goldglänzenden Nadeln.

Dieselbe Uebereinstimmung beobachtet man bei den übrigen Salzen beider Basen. In den färbenden Eigenschaften derselben ist

kein wesentlicher Unterschied zu bemerken und da endlich auch die Reductionsprodukte beider Farbstoffe in Bezug auf Schmelzpunkt und Krystallform nicht verschieden sind, so scheinen uns Gründe genug für die Annahme ihrer Identität vorhanden zu sein.

Mit beiden Produkten ist schliesslich noch ein dritter Farbstoff höchst wahrscheinlich identisch, welcher nach einer Methode erhalten wird, die als eine Combination der beiden anderen betrachtet werden kann. Es ist das grüne Produkt, welches aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink entsteht und ebenfalls von O. Fischer [1]) zuerst erwähnt worden ist.

Fügt man zu einem Gemenge von 1 Th. Chlorbenzoyl und 2 Th. Dimethylanilin in offenen Gefässen etwa die halbe Gewichtsmenge Chlorzink, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung bald schön blaugrün. Nachdem die erste Einwirkung vorbei ist, erwärmt man die Masse unter häufigem Umrühren bei Luftzutritt auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Das Reactionsprodukt enthält verschiedene Körper in wechselnder Menge, von denen der eine farblos und identisch mit dem von O. Fischer [2]) aus Benzoësäure, Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid erhaltenen Produkte ist. (Schmelzpunkt 38—39°.)

Der gleichzeitig gebildete Farbstoff zeigt alle Eigenschaften des Bittermandelölgrüns und liefert bei der Reduction ebenfalls eine bei 102° schmelzende Leukobase:

	Gefunden
C	83.4
H	7.8.

Die bei diesem Verfahren erzielte Ausbeute ist wesentlich bedingt durch den oxydirenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs. Bei Ausschluss des letzteren bildet sich nämlich statt des Farbstoffs grösstentheils die demselben entsprechende Leukobase. Es findet alsdann wahrscheinlich in Folge complicirter Reactionen zugleich eine Reduction des Benzoylchlorids zu Bittermandelöl statt.

Wir halten den Farbstoff für identisch mit Bittermandelöl- und Malachitgrün und es wären somit drei Methoden für die Synthese dies Produktes bekannt; zwei derselben haben bereits technische Bedeutung erlangt, die dritte ist von besonderem theoretischem Interesse, weil sie es gestattet, die verschiedensten Substitutionsprodukte des Farbstoffs aus den verschiedenen substituirten Benzoësäuren resp. deren Chloriden herzustellen.

Reduction des Bittermandelölgrüns.

Bei der Reduction des Farbstoffs mit Zink und Salzsäure erhielten wir früher eine Leukobase, welche nach dem Umkrystallisiren

[1]) Diese Berichte XI, 952. [2]) Ebendaselbst X, 958.

aus Alkohol feine, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 102° bildeten. Dieselbe zeigte in ihren Reactionen allerdings grosse Aehnlichkeit mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan unterschied sich von demselben jedoch durch die Krystallform und den höheren Schmelzpunkt. Bei der gleichen Behandlung des Malachitgrüns erhielt Hr. Doebner eine Leukobase, deren Schmelzpunkt er zuerst bei 97—98° und später bei 101° angiebt. Er erklärte dieselbe für identisch mit Tetramethyldiamidotriphenylmethan, weil dieses ebenfalls bei 101° und nicht bei 93—94° schmelze. Diese Beobachtungen des Hrn. Doebner sind ebenso richtig, aber auch ebenso unvollständig, wie die unserigen. Die aus Bittermandelöl und Dimethylanilin erhaltene Leukobase zeigt nämlich, wie wir neuerdings gefunden haben, mehrere physikalisch verschiedene Modificationen, von denen die eine in Blättchen mit dem Schmelzpunkt 93—94°, die andere in Nädelchen mit dem Schmelzpunkt 102° krystallisirt. Beide Modifikationen liessen sich durch variirte Krystallisationsversuche bei Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln, Temperatur u. s. w. theilweise in einander überführen.

Um jedoch volle Gewissheit darüber zu erlangen, dass hier in der That eine physikalische Isomerie derselben chemischen Verbindung vorliege, haben wir Hrn. O. Lehmann [1]) in Mühlhausen, der sich speciell mit diesen Erscheinungen beschäftigt hat, veranlasst, verschiedene Proben der aus Bittermandelöl und durch Reduction des Farbstoffs erhaltenen Leukobase vermittelst seiner vorzüglichen mikroskopischen Untersuchungsmethode mit einander zu vergleichen. Derselbe theilte uns mit, „dass sämmtliche Proben übereinstimmend, je nach den Bedingungen in drei verschiedenen physikalisch isomeren Modificationen auftreten. Die eine derselben bildet nadelförmige, zu Büscheln vereinigte Krystalle vom Schmelzpunkt 102°, welche dem monosymmetrischen oder asymmetrischen Systeme angehören; die zweite Form bildet blätterförmige, häufig zu Zwillingen verwachsene Krystalle des asymmetrischen Systems vom Schmelzpunkt 93—94°. Ausser diesen beiden existirt noch eine dritte Modification in feinstrahligen Sphaerokrystallen, deren Schmelzpunkt noch niedriger liegt, indessen bisher nicht genau bestimmt werden konnte. Krystalle aller drei Modificationen erhält man, wenn die geschmolzene Substanz bei einer Temperatur von 70—80° langsam erstarrt." Die erste Modification wird am leichtesten durch Umkrystallisiren aus Benzol, die zweite durch Umkrystallisiren aus Alkohol im reinen Zustande erhalten. Häufig erhält man ein Gemenge beider, dessen Schmelzpunkt zwischen 95—99° schwankt.

---

[1]) Vgl. O. Lehmann. Inauguraldissertation „Ueber physikalische Isomerie." Leipzig 1877.

Wir können nach diesen Resultaten die Identität der aus Bittermandelöl- und Malachitgrün entstehenden Leukobase mit dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan und die aus dieser Thatsache von Hrn. Döbner für die empirische Formel des Malachitgrüns gefolgerten Schlüsse nicht länger in Zweifel stellen. Nichts destoweniger glauben wir hier eine Reihe von Beobachtungen bei verwandten Farbstoffen derselben Gruppe anführen zu müssen, die mit dieser Schlussfolgerung im Widerspruch zu stehen scheinen und viel leichter mit unserer früheren Anschauung über die Constitution des Bittermandelölgrüns in Einklang zu bringen sind. Hierhin gehört vor Allem die von uns vor einiger Zeit beschriebene Bildungsweise des Methylvioletts aus einer Leukobase, die nach der Synthese als ein hexamethylirtes Paraleukanilin zu betrachten ist. Die Umwandlung desselben in Violett erfolgt genau unter denselben Bedingungen und Erscheinungen wie die Bildung des Bittermandelölgrüns. Nur erfordert die Operation weniger Vorsicht, weil das Violett gegen überschüssiges Oxydationsmittel beständiger als das Grün ist. In Folge dessen ist die Ausbeute an Farbstoff fast quantitativ. Derselbe ist identisch mit dem gewöhnlichen, aus reinem Dimethylanilin dargestellten Methylviolett. Beide Farbstoffe zeigen in ihrem gesammten Verhalten keinen Unterschied. Dasselbe gilt von den daraus durch Reduction entstehenden, unten beschriebenen Leukobasen.

Das Methylviolett hat nun nach den Analysen von A. W. Hofmann höchst wahrscheinlich die Formel $C_{24}H_{27}N_3, H_2O$. Da dasselbe ferner durch directe Methylirung des Pararosanilins entsteht, so hat die Annahme einer Bindung zwischen dem Methankohlenstoff und einer Stickstoffgruppe, wie dies in der Constitutionsformel

$$(CH_3)_2C_6H_4 - C \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \\ \quad \vdots \\ N(CH_3) \end{cases}$$

der Fall ist, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit. Das Reductionsprodukt des Methylvioletts müsste also verschieden sein vom Hexamethylparaleukanilin. Dies scheint nun nach unseren Versuchen in der That der Fall zu sein. Wir haben die bereits von A. W. Hofmann[1]) beschriebenen Base sowohl aus einem sehr reinen Methylviolett des Handels (Krystallviolett B der Firma Bindschedler und Busch in Basel), als auch aus dem durch Oxydation des Hexamethylparaleukanilins entstehenden Farbstoff dargestellt. Beide Produkte krystallisiren aus Alkohol in feinen, farblosen Blättchen und schmelzen übereinstimmend bei 163—165°.

Die Analyse gab folgende mit den von A. W. Hofmann gefundenen Zahlen übereinstimmende Werthe:

---

[1]) Diese Berichte VI, 361.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{29}N_3$
C	80.07	80.2
H	8.3	8.08.

Dieselben entscheiden jedoch hier ebenfalls nicht über einen Mehr- oder Mindergehalt an Methyl. Die Base unterscheidet sich durch den Schmelzpunkt, die grössere Löslichkeit in Alkohol und ihre grössere Unbeständigkeit gegen oxydirende Agentien sehr beträchtlich vom Hexamethylparaleukanilin (Schmelzpunkt 250°). Eine Umwandlung beider Basen in einander haben wir bisher nicht beobachten können, so dass die Annahme einer physikalischen Isomerie hier vor der Hand wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Alle diese Beobachtungen führen übereinstimmend zu der Ansicht, dass die Bildung des Methylvioletts aus Hexamethylparaleukanilin in der That unter Abspaltung von einer Methylgruppe nach der von uns früher gegebenen Reactionsgleichung erfolgt.

Wenn nun das Bittermandelölgrün trotz seiner analogen Entstehungsweise vier Methylgruppen enthält und nach der von Döbner ür das Malachitgrün als wahrscheinlich aufgestellten Formel constituirt wäre, so wären beide Farbstoffe offenbar als Repräsentanten zweier prinzipiell verschiedenen Körperklassen zu betrachten. Dass dem jedoch nicht so ist, glauben wir aus einem anderen Versuche schliessen zu dürfen, wodurch der Zusammenhang zwischen der grünen und violetten Reihe bei den Triphenylmethanfarbstoffen aufgeklärt wird. Auf synthetischem Wege ist es uns nämlich gelungen, aus Paranitrobenzoësäure und Dimethylanilin einen grünen Farbstoff zu gewinnen, den wir als Mononitrobittermandelölgrün betrachten und der bei vorsichtiger Reduction einen wahrscheinlich der Rosanilinreihe angehörenden violetten Farbstoff liefert.

Paranitrobittermandelölgrün.

Zur Darstellung dieser Substanz versetzt man ein Gemenge von 1 Mol. reinem krystallisirten Paranitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin mit der halben Gewichtsmenge Chlorzinks und erwärmt unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis die sich bald grünfärbende Masse eine zähflüssige Consistenz angenommen hat. Das in der Kälte erstarrende Reactionsprodukt wird mit ziemlich concentrirter Salzsäure ausgekocht und nach dem Erkalten die regenerirte Nitrobenzoësäure und andere nichtbasische Produkte abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt und das abgeschiedene, dunkelgefärbte Oel mit Aether extrahirt. Letzterer wird verdampft und der Rückstand durch Destillation mit Wasserdampf von Dimethylanilin befreit. Es bleibt dann eine dunkelgefärbte, halbfeste Masse, welche beim Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol den Farbstoff als dunkelgelbes, krystallinisches Pulver zurücklässt. Durch Umkrystalliren aus viel heissem

Alkohol erhält man die Verbindung in feinen, goldglänzenden, gelben Prismen.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz zeigen, dass dieselben ebensowenig wie das freie Rosanilin sauerstoffhaltig ist, entscheiden jedoch nicht mit Sicherheit über die Zusammensetzung derselben.

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{23}N_3O_2H_2O$,	$C_{22}H_{21}N_3O_2 + C_2H_6O$
C	71.2	71.1	70.6	71.1
H	6.7	6.8	6.4	6.67
N	10.6	—	10.7	10.37.

Wie man sieht, stimmen die Zahlen am Besten zu der letzteren Formel. Wir haben jedoch den Alkohol nicht direct nachweisen können. Die Substanz verliert beim Trocknen bis zu 140° nicht an Gewicht, bei höherer Temperatur tritt tiefergehende Zersetzung ein, wobei der intensive Geruch des Ameisenaldehyds sich bemerkbar macht. Möglicherweise ist die Verbindung ein dem Rosanilinhydrat entsprechender Aethyläther. Die Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit schön grüner Farbe, welche bei Zusatz von concentrirten Säuren in dunkelgelb übergeht. Durch Wasserzusatz werden die Salze theilweise unter Abscheidung der Base zersetzt. Die Lösung in Essigsäure oder verdünnten Mineralsäuren färben Wolle und Seide prachtvoll grün.

Das pikrinsäure Salz bildet feine, mikroskopische Nädelchen und ist sehr schwer in Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol löslich. Die Analysen desselben haben noch keine entscheidenden Zahlen gegeben. Die Verbindung unterscheidet sich vom Bittermandelölgrün hauptsächlich nur durch ihre geringere Löslichkeit, durch die gelbe Farbe der freien Base und ihre geringere Basicität. Im Uebrigen zeigt sie mit demselben die grösste Aehnlichkeit. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Reductionsmittel. Behandelt man die schwach angesäuerte Lösung derselben in verdünntem Alkohol vorsichtig mit Zinkstaub, so geht die anfangs grüne Farbe durch blauviolett in ein prachtvolles Rothviolett über. Der so gebildete Farbstoff färbt Wolle und Seide in ähnlicher Weise wie die violetten Abkömmlinge des Rosanilins. Bei weiterer Reduction geht derselbe in eine Leukobase über, welche bei der Oxydation sich wieder mit der grössten Leichtigkeit in Violett verwandelt. Wir haben diese Base aus Mangel an Material noch nicht genauer untersuchen können, glauben jedoch, dass dieselbe ein methylirtes Leukanilin ist. Die Umwandlung des grünen Nitrofarbstoffs in Violett ist der Bildung des Rosanilins aus Trinitrotriphenylcarbinol ganz analog. Zuerst findet offenbar die Reduction der Nitro- zur Amidogruppe statt mit dem gleichzeitigen, auffallenden Wechsel der Farbe und erst bei fortgesetzter Einwirkung des Zink-

staubs erfolgt die Reduction des Farbstoffs zur Leukobase. Wir glauben aus diesem Versuche den Schluss ziehen zu dürfen, dass auch im Methylviolett die dritte in der Parastellung befindliche Amidogruppe allein die Verschiedenheit der Farbe vom Bittermandelölgrün bedingt. Dieser so auffallende Einfluss der dritten Amidogruppe auf die Farbennuance ist jedoch wesentlich von der Stellung derselben abhängig, wie uns weitere Versuche über das isomere Metanitrobittermandelölgrün gezeigt haben.

Metanitrobittermandelölgrün.

Dieser Farbstoff wird nach derselben Methode wie das Bittermandelölgrün durch Oxydation des aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin entstehenden Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethans erhalten. Die Condensation zwischen Nitrobenzaldehyd aus Dimethylanilin mit Chlorzink verläuft bei Anwendung von Wasserbadtemperatur sehr glatt. Das Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Aus Alkohol scheidet es sich in gelben Prismen ab, aus Benzol meistens in concentrisch gruppirten, goldgelben Nadeln. Es ist ziemlich schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol.

Der Körper löst sich in Säuren zu farblosen Salzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2$
N	11.06	11.2.

Der durch Oxydation aus dem Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan erhaltene Farbstoff zeigt mit Paranitrobittermandelölgrün sowohl in seinen färbenden Eigenschaften, als dem Verhalten seiner Salze die grösste Aehnlichkeit. Die freie Base, welche schwierig krystallisirt, haben wir noch nicht im reinen Zustand erhalten, dagegen zeigt die Analyse des Pikrats, dass der Farbstoff ebenfalls in die Reihe des Bittermandelölgrüns gehört.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in kleinen, grünen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{29}H_{26}N_6O_9$
C	57.3	57.7
H	4.3	4.3.

Wird dieser Farbstoff in gleicher Weise wie die Paraverbindung reducirt, so beobachtet man keine Spur einer violetten Färbung, die grüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich unter Bildung einer krystallisirenden Leukobase. Letztere liefert bei der Oxydation immer wieder einen grünen Farbstoff, der in der Nüance nicht wesentlich verschieden vom Bittermandelölgrün ist.

Genau dasselbe Verhalten zeigt das aus dem oben erwähnten Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan durch Reduction mit Zink und Salzsäure entstehende Tetramethyltriamidotriphenylmethan,

$$NH_2C_6H_4C \begin{cases} H \\ C_6H_4N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ C_6H_4N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

Diese Base krystallisirt in ähnlichen Formen wie Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Die Krystalle bilden meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte, farblose Nädelchen. Am leichtesten rein wird die Base durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

	Gefunden	Berechnet
C	80.1	80.0
H	8.02	7.8.

Auch bei Behandlung dieser Leukobase mit Jodmethyl gelangt man keineswegs in die Reihe des Rosanilins. Beim Erhitzen derselben mit Methyljodid und Methylalkohol auf 115—120° entsteht als Endprodukt eine Ammoniumverbindung, welche dem von A. W. Hofmann entdeckten, fertig methylirten Paraleukanilin entspricht, von demselben aber total verschieden ist. Das Jodid krystallisirt ausserordentlich schwer und ist in Wasser sehr leicht löslich. Zur Analyse diente deshalb das schwerlösliche Platindoppelsalz, welches aus dem Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber und Fällen mit Platinchlorid aus wässeriger Lösung als krystallinisches, braungelbes Pulver erhalten wird. Die Analyse stimmt ziemlich gut zu der Formel eines neunfach methylirten Triamidotriphenylmethans.

	Gefunden		Berechnet für $2C_{19}H_{12}[N(CH_3)_3Cl]_3 + 3PtCl_4$
Pt	28.34	28.22	28.6
Cl	30.78	—	30.94.

Erhitzt man das trockne Jodid einige Zeit an der Luft, so entweicht Jodmethyl und es bildet sich wiederum ein grüner Farbstoff.

Behandelt man in gleicher Weise das fertig methylirte Leukanilin, welches wir aus reinem Pararosanilin nach der Methode von A. W. Hofmann dargestellt und welches wohl ebenfalls als ein neunfach methylirtes Derivat der Triamidobase betrachtet werden muss, so erhält man immer nur Methylviolett als einzigen Farbstoff.

Man sieht daraus, wie sehr die Farbstoffbildung in der Triphenylmethanreihe von der Stellung einzelner Amidogruppen abhängig ist.

Wir beabsichtigen in gleicher Weise das Orthonitroderivat des Bittermandelölgrüns aus Orthonitrobenzoësäure darzustellen und sein Verhalten gegen Reductionsmittel zu untersuchen.

212. E. Baumann u. L. Brieger: Zur Kenntniss des Parakresols.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Instituts in Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar von Herrn E. Baumann.)

Das Parakresol ist wie wir kürzlich zeigten[1]), der Hauptbestandtheil des Phenolgemenges, welches bei der Fäulniss von Eiweiss in nicht unerheblicher Menge gewonnen wird, und das bis dahin gewöhnlich als Phenol bezeichnet worden ist. Das Parakresol ist auch der vorwiegende Bestandtheil der durch Destillation von Pferdeharn mit Salzsäure gewonnenen flüchtigen Phenole, die ohne Zweifel auch im Thierkörper aus faulendem Eiweiss bez. Tyrosin[2]) entstanden sind.

Zur quantitativen Bestimmung der auf die eine oder andere Weise gewonnenen flüchtigen Phenole hat man bisher die wässerige Lösung derselben mit Bromwasser gefällt und den über Schwefelsäure getrockneten Niederschlag gewogen und als Tribromphenol in Rechnung gestellt. In der That hatten diese Bromniederschläge bei verschiedenen Bestimmungen einen Bromgehalt gezeigt, welcher dem Tribromphenol entspricht[3]). Um die hierin begründeten Widersprüche aufzuklären, schien es uns von Interesse, zunächst das Verhalten von reinem Parakresol (aus Paratoluidin) gegen Bromwasser festzustellen.

Bringt man zu einer wässerigen Lösung von Parakresol Bromwasser bis zur eintretenden Gelbfärbung, so entsteht eine starke Trübung, die nach einiger Zeit krystallinisch wird; im Verlauf einiger Stunden scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Niederschlag von kleinen glänzenden Blättchen ab, die rasch abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet, bei 108—110° unter Bromentwickelung schmelzen. Werden die Krystalle in einem trockenen Gefässe aufbewahrt, so sieht man nach einigen Tagen oder Wochen Bromdampf über der Substanz.

Die Analysen des frisch getrockneten Präparates deuten darauf hin, dass die zuerst gefällte Substanz schon während des Abfiltrirens theilweise zersetzt wird. Der Bromgehalt derselben wurde gefunden zu 76.2 und 76.3 pCt.; einem 4fach gebromten Kresol, $C_7H_4Br_4O$, würde ein Bromgehalt von 75.5 pCt. entsprechen.

	Gefunden	$C_7H_4Br_4O$
C	18.8 pCt.	19.5 pCt.
H	0.8 -	0.94 - .

Lässt man den Bromniederschlag über Nacht unter Bromwasser stehen, so nimmt der Bromgehalt des Niederschlages ab; er betrug 74.3 pCt. Brom; der Schmelzpunkt der Verbindung war unter 100° gesunken.

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 149.
[2]) Brieger, ebendaselbst 2, 241. Th. Weyl, diese Berichte XII, 354.
[3]) Hoppe-Seyler, Analyse 4. Aufl. S. 109. Baumann, diese Ber. XI, 1391.

Bald nachdem die Krystallblättchen der Bromverbindung sich ausgeschieden haben, treten auch zahlreiche Gasbläschen an den Krystallen auf; wird die Flüssigkeit auf 30—40° erwärmt, so zeigt sich diese Gasentwickelung sehr deutlich; allmälig verwandeln sich die Blättchen in feine Krystallnadeln.

Das Gas, welches aus dem Niederschlage entwickelt wird, ist Kohlensäure; die Menge desselben wurde in einem Versuche bestimmt, bei welchem der Niederschlag 2 Tage lang auf 40—50° erwärmt wurde. 0.6023 g Parakresol wurden in 1 l Wasser gelöst und mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt; die in der Flüssigkeit gebildete Kohlensäure wurde durch einen kohlensäurefreien Luftstrom ausgetrieben und in vorgelegtem Barytwasser gesammelt; ihre Menge betrug 0.267 g, etwas mehr als der Entwickelung von 1 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. Parakresol (Theorie 0.254 g) entsprechen würde.

Die Krystalle im Kolben waren vollständig in haarförmige Nadeln übergegangen; ihr Schmelzpunkt lag bei 78°; zur Reinigung wurden dieselben in wenig Natronlauge gelöst und durch einen anhaltenden Kohlensäurestrom wieder gefällt. Die so gereinigte Substanz schmolz bei 89—90°.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3Br_3O$
Br	72.15 pCt.	72.5 pCt.

Das Produkt einer zweiten Darstellung schmolz bei 91° und enthielt 72.4 pCt. Brom. Es kann somit nicht zweifelhaft sein, dass die in Nadeln krystallisirende Verbindung mehr oder weniger reines Tribromphenol ist (Schmp. 93°). Das Parakresol zeigt also gegen Bromwasser ein der Paroxybenzoësäure analoges Verhalten; es verdient aber hervorgehoben zu werden, dass die Umwandlung der Bromfällung aus Parakresol in Tribromphenol eine sehr allmälig und nicht glatt verlaufende Reaction ist.

Wird der Bromniederschlag aus reinem Parakresol abfiltrirt, sobald er krystallinisch geworden ist, so entspricht seine Menge keineswegs einem vollständigen Uebergang des gelösten Kresols in Tetrabromkresol, sondern man enthält eine viel geringere Ausbeute. In dem anfangs klaren Filtrat entsteht nach einiger Zeit ein neuer krystallinischer Niederschlag. Es ist daher zweckmässig, bei quantitativen Bestimmungen den Bromniederschlag 2—3 Tage bei mässiger Temperatur in einem bedeckten Gefässe stehen zu lassen.

0.1 g Parakresol gab nach Fällung mit Bromwasser und Filtriren, sobald der Niederschlag krystallinisch wurde, 0.262 g Bromfällung; eine vollständige Umwandlung des Parakresols in eine Verbindung $C_7H_4Br_4O$ würde 0.392 g Niederschlag ergeben haben; es bilden sich also bei Einwirkung des Bromwassers auf das Parakresol auch lösliche Verbindungen.

Wurde die Bromfällung von 0.1 g Parakresol mit dem Bromwasser 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so hatte derselbe das Aussehen des Tribromphenols; seine Menge betrug 0.282 g. Eine vollständige Umwandlung von 0.1 g Parakresol würde 0.306 g Tribromphenol ergeben haben.

Bei einer zweiten Bestimmung wurden 0.4 g Parakresol mit Bromwasser gefällt; der nach 3 Tagen abfiltrirte Niederschlag wog 1.0655 g. Der quantitative Uebergang des Parakresols in Tribromphenol würde 1.226 g Tribromphenol ergeben haben.

Aus dem Mitgetheilten geht nun weiter hervor, dass die bisherigen Bestimmungen des „Phenols" aus Harn oder Eiweissfäulniss stets zu niedere Werthe ergeben haben, und dass eine genaue Bestimmung desselben durch Wägung des Bromniederschlags überhaupt nicht möglich ist. Diese Methode kann, in Ermangelung einer besseren, auch zu vergleichenden Bestimmungen nur dann benutzt werden, wenn bei der Ausführung derselben genau die gleichen Verhältnisse in Beziehung auf Temperatur und Dauer der Einwirkung des Bromwassers eingehalten werden. Die verhältnissmässig günstigsten Resultate werden erhalten, wenn man mit Bromwasser bis zur starken Gelbfärbung fällt und bei 18—20° 2—3 Tage lang stehen lässt.

213. E. Baumann und C. Preusse: Ueber Bromphenylmercaptursäure.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Institutes der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. April von Hrn. E. Baumann.)

In früheren Mittheilungen [1]) zeigten wir, dass das Phenol und das Benzol im Thierkörper durch Oxydation und synthetische Processe in sehr mannigfaltige Produkte übergeführt werden, welche bis jetzt nur zum Theil in reinem Zustande gewonnen werden konnten. Um jene Processe selbst und die dadurch gebildeten Produkte weiter zu verfolgen, schien es uns vortheilhaft zu ferneren Versuchen ein einfach substituirtes Benzol zu benutzen, dessen Uebergang in andere Verbindungen im Thierkörper leicht constatirt werden konnte; wir wählten zu diesem Zwecke das Brombenzol, von dem durch die Untersuchungen Steinauer's schon bekannt war, dass es im Thierkörper zum Theil in Bromphenol übergeht. Dasselbe ist wenig giftig; wir konnten es einem kräftigen Hunde in Quantitäten von 3—4 g täglich mit wenigen Unterbrechungen über ½ Jahr lang verabreichen, ohne dass das Thier Schaden nahm.

Der nach der Brombenzolfütterung entleerte Harn der Thiere zeigte folgende Eigenschaften:

[1]) Pflüger's Arch. Bd. 18, 291. Zeitschr. physiol. Chem. 3, 156.

1) Der Gehalt an schwefelsauren Salzen ist erheblich vermindert, doch verschwinden dieselben nie ganz aus dem Harn; dagegen enthält der Harn reichliche Mengen von Bromphenolschwefelsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure zerlegt wird; das abgespaltene Bromphenol scheint vorzugsweise die Paraverbindung zu sein.

2) Dem zuvor mit Salzsäure erwärmten Harn wird durch Aether eine Substanz entzogen, die gegen Eisenchlorid in neutraler und in alkalischer Lösung und gegen Silberlösung das Verhalten des Brenzcatechins zeigte. Ihre Menge ist aber nicht so beträchtlich, dass sie in reinem Zustande gewonnen werden konnte.

3) Der frische Harn zeigt ein ausserordentlich starkes Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links abzulenken, und reducirt Kupferoxyd in alkalischer Lösung beim Erwärmen. Die links drehende Substanz wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, sie wird durch Bleizuckerlösung nicht gefällt. Bei ihrer Zersetzung entsteht ein Körper von sauren Eigenschaften, der die Ebene des polarisirten Lichtes nicht ablenkt, aber aus alkalischer Kupferlösung beim Erwärmen Kupferoxydul abscheidet.

4) Enthält der Harn eine schwefel-, brom- und stickstoffhaltige, organische Säure, die leicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. Diese Säure ist in geringer Menge in dem Harn als Salz enthalten und wird daraus durch Bleizucker gefällt; der weitaus grössere Theil derselben wird erst durch verdünnte Mineralsäuren aus einer anderen Verbindung, wahrscheinlich der unter 3) genannten, abgespalten. Dieselbe wird am leichtesten rein erhalten, wenn man (unter Nichtberücksichtigung der durch Bleizucker fällbaren, meist sehr kleinen Menge der Säure) den frischen Harn mit Bleizucker fällt, das Filtrat entbleit und mit Salzsäure stark ansäuert. Beim Stehen über Nacht wird die schwer lösliche Säure schon fast in reinem Zustande abgeschieden. Sie wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in langen, farblosen Krystallnadeln gewonnen. Wir haben unsere Untersuchung vorläufig auf diesen wohlcharakterisirten Körper beschränkt, der, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, passend als Bromphenylmercaptursäure bezeichnet wird. Derselbe ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und in kaltem Wasser fast unlöslich; er löst sich in ca. 70 Th. kochenden Wassers, noch leichter beim Erwärmen mit starken Mineralsäuren. Die Analysen führten zu der Formel $C_{11}H_{10}BrNSO_3$.

	Gefunden				Berechnet
C	41.4	41.2	41.5	41.6 pCt.	41.7 pCt.
H	3.1	3.3	—	2.8 -	3.2 -
Br	25.0	24.9	—	— -	25.3 -
N	4.2	4.7	—	— -	4.4 -
S	9.9	10.1	—	— -	10.1 - .

Die Säure ist einbasisch, ihre Salze mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich; die Salze mit Kupfer, Silber, Blei, Quecksilber, Eisenoxyd sind unlöslich; die Verbindungen mit Baryt, Kalk, Magnesia sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren beim Erkalten ihrer heissen Lösungen. Das Barytsalz $(C_{11}H_9BrNSO_3)_2Ba + 2H_2O$ löst sich in 50 Th. kaltem und in ca. 15 Th. heissem Wasser; es verliert das Krystallwasser schon bei 100°.

	Gefunden		Berechnet
Ba	17.2	17.3 pCt.	17.7 pCt.
H_2O	4.4	4.2 -	4.4 - .

Die Säure schmilzt bei 152—153°; beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich.

Durch Einwirkung von Alkalien und Säuren wird sie in Produkte gespalten, die geeignet sind, über ihre Constitution Aufschluss zu geben.

1. Spaltung der Bromphenylmercaptursäure durch Kochen mit Alkalien.

Wird die Säure mit mässig verdünnter Natronlauge zum Kochen erhitzt, so wird sie in kurzer Zeit unter Entwicklung von Ammoniak vollkommen gespalten. Nach ½stündigem Kochen mit dem Alkali wird die Flüssigkeit angesäuert, bis eine milchige Trübung eintritt; beim Erkalten derselben werden reichlich Krystallblättchen einer neuen Substanz abgeschieden, die nicht mehr die Eigenschaften einer Säure besitzt. Dieselbe hat einen eigenthümlichen, an Mandelkleie erinnernden Geruch; sie ist in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in kaltem Wasser; in Natronlauge löst sie sich auf, wird aber aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Sie schmilzt bei 74° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig; an der Luft färbt sie sich bald gelblich. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Bromphenylmercaptans C_6H_5BrS.

	Berechnet	Gefunden
C	37.6 pCt.	38.0 pCt.
H	2.6 -	2.6 -
Br	42.4 -	42.3 -
S	17.4 -	16.9 - .

In seinen Eigenschaften zeigt dieser Körper vollkommene Uebereinstimmung mit den über das Parabromphenylmercaptan vorliegenden Angaben [1]). Die alkoholische Lösung des Mercaptans giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, mit Kupferoxydlösung eine flockig gelbe Fällung, auch Silber- und Bleilösung bewirken gelbe Niederschläge. Beim Kochen der Bromphenylmercaptursäure mit Fehling'scher Lösung entsteht gleichfalls der gelbe Niederschlag der

[1]) Hübner und Alsberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 308 ff.

Kupferfällung des Mercaptans; diese Reaction kann daher zur Erkennung der ursprünglichen Säure benutzt werden. Quecksilberchlorid giebt beim Kochen mit der alkoholischen Lösung des Bromphenylmercaptans eine schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende, farblose Quecksilberverbindung.

In der von dem Bromphenylmercaptan abfiltrirten, sauren Lösung ist noch eine flüchtige Säure enthalten, die durch Destillation gewonnen werden kann. Ihr Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in langen, flachen Nadeln. Das einmal umkrystallisirte Salz hatte die Zusammensetzung des essigsauren Silbers.

	Gefunden		Berechnet
C	13.9	— pCt.	14.3 pCt.
H	1.7	— -	1.7 -
Ag	64.8	64.7 -	64.7 - .

Ausser den genannten Produkten entsteht bei der Zersetzung der Phenylmercaptursäure durch Alkalien, wie es scheint, noch ein weiterer Körper, den wir aber noch nicht genügend definiren können.

2. Spaltung der Bromphenylmercaptursäure durch Säuren.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder mit Schwefelsäure (1 : 4 Th. Wasser) wird die Bromphenylmercaptursäure gleichfalls gespalten, aber in anderer Weise, als durch Alkalien. Es entsteht dabei neben einer flüchtigen Säure, deren Silbersalz für essigsaures Silber nahezu stimmende Werthe gab, eine stickstoffhaltige Substanz von schwach basischen Eigenschaften, die in Wasser fast unlöslich ist und aus siedendem Weingeist von circa 60 pCt. in glänzenden Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Ihre Zusammensetzung ist $C_9H_8BrSNO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	39.1 pCt.	39.4 pCt.
H	3.1 -	2.9 -
Br	29.4 -	29.2 -
S	12.2 -	11.7 - .

Die Bildung dieser Substanz aus der Bromphenylmercaptursäure entspricht somit der Gleichung:

$$C_{11}H_{10}BrSNO_3 + H_2O = C_9H_8BrSNO_2 + C_2H_4O_2.$$

Beim Kochen mit Alkalien wird sie wie die ursprüngliche Säure, aber etwas langsamer, unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Bromphenylmercaptan gespalten. Wenn wir wieder im Besitze grösserer Mengen von Material sein werden, hoffen wir auch das dritte

Spaltungsprodukt bei dieser Zersetzung ermitteln und alsdann aus den vorliegenden Thatsachen die Constitutionsformel der Phenylmercaptursäure ableiten zu können.

---

214. Oscar Doebner: Ueber eine Reihe homologer, in der Methylanilinindustrie beobachteter, tertiärer Diamine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCIII; eingegangen am 17. April]

Für die Ermittelung der Constitution der vom Dimethylanilin abstammenden Farbstoffe erscheint es von Bedeutung, die Umwandlungen genau kennen zu lernen, welchen das Dimethylanilin bei seiner fabrikmässigen Darstellung und Verwendung unter gewissen Bedingungen unterliegt, und welche in den Nebenprodukten der Fabrikation zu Tage treten. Die Untersuchungen der HH. A. W. Hofmann und C. A. Martius [1]) haben bekanntlich den Nachweis geliefert, dass bei der Methylanilinfabrikation die ganze Reihe der Homologen des Dimethylanilins durch Eintritt von Methylgruppen in den Kern als Nebenprodukt auftritt und Hr. A. W. Hofmann [2]) hat später auf direct synthetischem Wege jene merkwürdige Atomwanderung im Molekül kennen gelehrt, welche bei einer über 300° liegenden Temperatur Schritt für Schritt die Methylgruppen aus dem Ammoniakrest des Anilins in den Kern überzuführen und so die ganze Reihe der Homologen des Anilins zu erzeugen gestattet. Neben diesen Homologen tritt indess bei der Methylanilinfabrikation unter gewissen Bedingungen noch eine Reihe krystallinischer, mit den Wasserdämpfen nicht flüchtiger Diamine auf, von welchen ein Repräsentant von der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2$ im Jahre 1873 von den HH. A. W. Hofmann und C. A. Martius [3]) ausführlich untersucht wurde.

Der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Martius verdanke ich eine Probe einer als Nebenprodukt der Malachitgrünfabrikation unter abnormen Verhältnissen beobachteten, durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten, farblosen Base, die in ihrem gesammten chemischen Verhalten eine entschiedene verwandtschaftliche Aehnlichkeit mit der oben erwähnten Base $C_{19}H_{26}N_2$ zeigte.

Die durch öftere Krystallisation aus Alkohol gereinigte Base stellt grosse, glänzende, verästelte Blätter dar. Sie ist unlöslich in kaltem sowohl wie in heissem Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sowie leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff löslich. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 90°. In den stärkeren Säuren

---

[1]) Hofmann und Martius, diese Berichte IV, 742.
[2]) A. W. Hofmann, diese Berichte V, 704 und 720; VII, 526.
[3]) Hofmann und Martius, diese Berichte VI, 345.

löst sich dieselbe leicht auf und wird aus der Lösung durch Alkalien wieder gefällt.

Durch Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure wird die Lösung der Salze unter Auftreten eines intensiven Geruchs nach Chinon energisch oxydirt. Eine charakteristische, aber sehr unbeständige, blaue Farbenerscheinung tritt auf, wenn man die neutrale Lösung des schwefelsauren Salzes der Base mit gepulvertem Braunstein versetzt; dieselbe verschwindet indess nach einigen Augenblicken wieder, indem sie einer gelbbraunen Färbung Platz macht. Etwas beständiger ist die blaue Färbung bei Anwendung des essigsauren Salzes statt des schwefelsauren. Auch die Eigenschaft der Base $C_{19}H_{26}N_2$, durch Spuren von Jod vorübergehend smaragdgrün gefärbt zu werden, findet sich hier wieder; dieselbe tritt prägnant hervor, wenn man über ein mit Jod bestreutes Fliesspapier die Lösung der Base in Alkohol oder Nitrobenzol fliessen lässt.

Diese frappante Aehnlichkeit im Verhalten findet ihre Erklärung in der Zusammensetzung der neuen Base, welche aus den analytischen Daten sich entsprechend der Formel

$$C_{17}H_{22}N_2$$

mit Schärfe ergiebt; dieselbe ist demnach das niedrigere Homologon der bereits bekannten Base $C_{19}H_{26}N_2$.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$		Gefunden
C_{17}	204	80.32 pCt.	80.42 pCt.
H_{22}	22	8.66 -	9.00 -
N_2	28	11.02 -	11.42 - .
	254	100.00 pCt.	

Das jodwasserstoffsaure Salz der Base, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und aus Wasser in wohl ausgebildeten, messbaren Tafeln krystallisirt, ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$, 2HJ	Gefunden	
Jod	49.80 pCt.	49.82	50.31 pCt.

$C_{18}H_{24}N_2$, 2HJ verlangt 48.47 pCt. Jod,
$C_{16}H_{20}N_2$, 2HJ - 51.21 - - .

Es gelang, durch die directe Synthese die auf analytischem Wege gefundene Zusammensetzung der Base $C_{17}H_{22}N_2$ zu bestätigen und ihre Constitution dadurch gleichzeitig klarzulegen. Unter den verschiedenen Combinationen, welche die gegebene Formel zulässt, hatte die Auffassung, dass die Base der Verknüpfung zweier Dimethylanilinmoleküle durch die Methylengruppe entsprechend der Formel:

$$CH_2\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$$

ihren Ursprung verdanke, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich. Es

lag demnach der Gedanke nahe, dass man die Synthese der Base durch Einwirkung von Methylenjodid auf Dimethylanilin werde ausführen können, entsprechend der Gleichung

$$CH_2J_2 + 2C_8H_{11}N = C_{17}H_{22}N_2 + 2HJ.$$

Der Versuch hat in der That sofort die Richtigkeit dieser Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Setzt man 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. Dimethylanilin in einem Rohr eingeschlossen 5—6 Stunden der Temperatur von 100° aus, so ist nach dem Erkalten der Röhreninhalt zu einer festen, durchsichtigen Masse erstarrt. Man löst dieselbe in heissem Wasser und fällt mit Alkali. Das hierdurch ausgeschiedene Oel wird, nachdem es von dem unveränderten Dimethylanilin durch Destillation mit Wasserdampf befreit ist, beim Erkalten fest und krystallinisch. Durch mehrmaliges Krystallisiren desselben aus Alkohol erhält man eine in glänzenden Blättern krystallisirende, bei 90° schmelzende Base, welche sich mit den vorher analytisch charakterisirten Produkt des industriellen Processes $C_{17}H_{22}N_2$ in ihrem ganzen Verhalten, namentlich auch gegen Oxydationsmittel, als identisch erweist.

Die Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes bestätigte die Formel $C_{17}H_{22}N_2$.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$, 2HJ	Gefunden
Jod	49.80 pCt.	50.13 pCt.

Die vorausgesetzte Constitutionsformel

$$CH_2\left\langle\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}\right.$$

ist hiermit thatsächlich erwiesen [1]).

Sehr bemerkenswerth ist jedenfalls die Leichtigkeit, mit welcher die Methylengruppe schon bei 100° die Verbindung der Dimethylanilinmoleküle bewerkstelligt, wenn man sich erinnert, dass der Eintritt von Methylgruppen in den Kern erst bei einer über 300° liegenden Temperatur erfolgt. Da die Bildung dieser Base bei dem technischen Process nur durch den Uebergang von Methylgruppen in Methylengruppen erfolgt sein kann, so gewinnt dadurch die Annahme an Wahrscheinlichkeit, dass auch bei der Bildung gewisser aus Dimethylanilin entstehender Farbstoffe die Methylengruppe eine für den Aufbau des Moleküls bedeutungsvolle Rolle spielt, eine Vermuthung, welche bezüglich des Malachitgrüns vor einiger Zeit von mir ausgesprochen wurde [2]).

---

[1]) Nachdem die vorliegende Mittheilung bereits gedruckt war, ersehe ich aus der Correspondenz aus Zürich im letzten Heft dieser Berichte (S. 681), dass Hr. Hanhart die gleiche Reaction ausgeführt hat und, soweit es aus der kurzen Notiz hervorgeht, wesentlich zu demselben Resultat gelangt ist.

[2]) Diese Berichte XI, 1250.

Die hier beschriebene Base $C_{17}H_{22}N_2$ ist, wie leicht ersichtlich, als ein tetramethylirtes Derivat des Diamidodiphenylmethans,

$$CH_2\langle\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\ ^{1)},$$

aufzufassen und stellt das erste Glied einer homologen Reihe von Basen dar, die Abkömmlinge des Diphenylmethans und seiner Homologen sind, einer Reihe, welcher auch die von den HH. A. W. Hofmann und Martius untersuchte Base $C_{19}H_{26}N_2$ angehört.

Synthese der Base $C_{19}H_{26}N_2$.

Die grosse Aehnlichkeit im chemischen Verhalten und der Ursprung der beiden homologen Basen liessen es kaum zweifelhaft erscheinen, dass auch die Synthese der Base $C_{19}H_{26}N_2$ auf dem analogen Weg ausführbar sein werde, welcher die Constitution der anderen klargestellt hatte. Die Homologie der beiden Basen konnte nun entweder begründet sein in der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch Methylgruppen, entsprechend der Formel

$$CH_2\langle\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}\\C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\CH_3\end{matrix}\end{matrix},$$

eine Auffassung, wie sie von den HH. Hofmann und Martius, wenn auch in etwas modificirter Form [2]), bereits ausgesprochen wurde, oder aber es konnte eine Substitution in der Methylengruppe vorliegen entsprechend der Formel:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Die letztere Auffassung schien mir wahrscheinlicher und der Versuch hat sie in der That als die richtige erwiesen. Man konnte erwarten, durch Einwirkung von Acetonchlorid

$$(CH_3)_2CCl_2$$

auf Dimethylanilin die Base zu erzeugen. Da indess Acetonchlorid nur schwierig rein darzustellen ist, so erschien es einfacher, die Verbindung der Acetongruppe mit dem Dimethylanilin nicht unter Salzsäureaustritt, sondern durch Wasserentziehung zu bewerkstelligen, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle CO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O.$$

Zu diesem Zweck wurde 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Chlorzink in einem Rohr eingeschlossen, einige Stunden

---

[1]) W. Doer, diese Berichte V, 796

[2]) L. c.

auf 150° erhitzt. Nachdem aus dem dickflüssigen Produkt das Chlorzink durch Behandlung mit Wasser entfernt war, wurde das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben; es hinterblieb eine beim Erkalten erstarrende Base, welche aus Alkohol in langen, prachtvoll seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Dieselbe zeigte den Schmelzpunkt 83° und erwies sich als vollkommen identisch mit der von den HH. Hofmann und Martius beschriebenen Base. Die Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes ergab:

	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2$, 2HJ	Gefunden
Jod	47.22 pCt.	47.5 pCt.

Die analytischen Daten bestätigen demnach die Identität der Zusammensetzung. Ein Vergleich der scharf gekennzeichneten Eigenschaften, der Schmelzpunkts, der Krystallform, des Verhaltens gegen Jod ergab völlige Uebereinstimmung.

Die Constitution

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ & C & \\ CH_3 \diagup & & \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

für die Base $C_{19}H_{26}N_2$, welche vorausgesetzt wurde, ist hiermit durch den Versuch bewiesen.

Der Ursprung dieser Base bei der Methylanilinfabrikation ist dadurch mit ziemlicher Sicherheit aufgeklärt. Ihre Entstehung ist jedenfalls zurückzuführen auf den Acetongehalt des angewandten Methylalkohols; es steht damit die Erfahrung im Einklang, dass bei Anwendung acetonfreien Methylalkohols die Base nicht beobachtet wird.

---

215. S. Gabriel und A. Michael: Ueber Benzylmethylglycolsäure

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLCIV.]

Gelegentlich der Frage nach der Constitution der Phtalylpropionsäure und ähnlicher, durch Wasserentziehung aus Gemischen von Aldehyden und Säureanhydriden entstehender Produkte [1]) hatten wir uns damit beschäftigt, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylaceton Benzylmethylglycolsäure darzustellen und diese zu Benzylmethylessigsäure (α-Benzylpropionsäure) zu reduciren; letztere sollte mit derjenigen Benzylpropionsäure verglichen werden, welche, wie vorauszusehen war, durch Reduction der Perkin'schen (aus Benzaldehyd und Propionsäureanhydrid erhältlichen) Phenylcrotonsäure herzustellen war.

Gleichzeitig mit unserer Publication hat M. Conrad [2]) eine Untersuchung der phenylirten Fettsäuren angekündigt und bald darauf

---

[1]) Diese Berichte XI, 1016. [2]) Ebendaselbst XI, 1055.

auch die eben genannte Perkin'sche Phenylcrotonsäure in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Wenn nun zwar, wie aus unseren eigenen und Conrad's Versuchen hervorgeht, die Darstellung der Benzylpropionsäure (Phenylhydrocrotonsäure) aus der Perkin'schen Phenylcrotonsäure mit Leichtigkeit von Statten geht, so bietet doch die Gewinnung der Benzylmethylglycolsäure aus Phenylaceton nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten, und ferner gab die Reduction letzterer Säure so unbefriedigende Ausbeuten, dass wir von dem weiteren Verfolg der beabsichtigten Untersuchungen vorerst abstehen zu müssen glauben.

Wir beschränken uns daher lediglich darauf, die Gewinnung der Benzylmethylglycolsäure zu beschreiben.

Bei Anwendung eines Gemisches von Phenylaceton, Blausäure und Salzsäure wird weder nach 30stündigem Erhitzen am Rückflusskühler noch durch Digestion in zugeschmolzenen Röhren eine namhafte Menge an gewünschter Oxysäure erhalten, ebensowenig konnten wir durch die Wirkung nascirender Cyanwasserstoffsäure nach dem Vorgange von Urech [1]) zum Ziel gelangen.

Zweckmässig erwies es sich dagegen, die Natriumhydrosulfitdoppelverbindung des Ketons, wie es O. Miller [2]) beim Benzaldehyd erfolgreich gethan, in Anwendung zu bringen.

Das Phenylacetonnatriumhydrosulfit wird mit einer Lösung von 1 Th. Kaliumcyanid in 1 Th. Wasser und 10 Th. Alkohol vermischt und unter wiederholtem Schütteln in verschlossenen Gefässen eine Stunde bei 100° digerirt. Es resultirt eine braune Flüssigkeit, welche man von der weissen, am Boden befindlichen Salzmasse abfiltrirt und einige Zeit mit Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt, um die Cyangruppe in die Carboxylgruppe überzuführen. Darnach wird der Alkohol verdampft, das unzersetzte Phenylaceton mit Wasserdampf abgeblasen, die im Kolben zurückbleibende Flüssigkeit von harzigen Abscheidungen durch Filtration befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt ein bräunliches Oel zurück, welches bald zu einer radialfaserigen Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisiren mit wenig lauem Benzol erhielt man daraus glasglänzende lange Prismen, die an der Luft, wahrscheinlich durch Abgabe von Krystallbenzol, glanzlos werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 97—99°, und die Analyse ergab Zahlen, welche auf die erwartete

$$\text{Benzylmethylglycolsäure} \; \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C \left\{\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

stimmen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 255.
[2]) Diese Berichte IV, 980.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.67	67.17	67.14
H	6.67	6.96	6.74.

Die Säure löst sich sehr leicht in lauem Wasser und Alkohol, sowie in alkalischen Flüssigkeiten; ihr Bariumsalz (aus der Menge Barium berechnet, welche von einer gewogenen Menge der Säure beim Digeriren mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat gelöst wurde) enthielt 27.65 pCt. Barium; berechnet 27.68 pCt.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt die Säure in Kohlenoxyd und wahrscheinlich Phenylaceton nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} C \left\{\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}\right. = CO + H_2O + C_7H_7 . CO . CH_3.$$

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor wird die Säure nicht verändert, wohl aber, wenn man sie mit diesen Reagentien bis 150° erhitzt. Dabei entsteht neben gewissen Mengen eines nicht sauren Oeles eine kleine Menge einer in Ammoniak löslichen, öligen Substanz.

Ob in letzterer wirklich eine Säure vorlag, welche an Stelle des Hydroxyls der Benzylmethylglycolsäure ein Wasserstoffatom enthielt und demnach identisch mit der von Conrad aus Methylbenzylacetessigäther erhaltenen Methylbenzylessigsäure (Schmp. 34°) sein musste, bleibt dahingestellt, da die Säure nicht zum Erstarren zu bringen war und zur weiteren Reinigung die Menge derselben nicht ausreichte.

Auch die Versuche, aus der Benzylmethylglycolsäure resp. deren Aether durch einfaches Erhitzen oder nach dem Vorgang von Frankland und Duppa (Ann. Chem. Pharm. 136, 1) durch Kochen mit Phosphortrichlorid Wasser abzuspalten und zu einer, eventuell mit der genannten Perkin'schen Phenylcrotonsäure identischen Säure zu gelangen, gaben kein Resultat, weil tiefere, complicirte Zersetzungen eintraten und das Material ausging.

---

216. C. Schall: Ueber die mittelst der Tetrachlorkohlenstoff-Reaction aus den drei isomeren Kresolen darstellbaren Oxytoluylsäuren und die Oxydation der letzteren zu Oxyphtalsäuren (Phenoldicarbonsäuren).

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. März vom Verfasser.)

Aus den drei isomeren Kresolen lassen sich, wie Tiemann und Schotten[1]) gezeigt haben, fünf isomere Oxytoluylaldehyde erhalten. Durch ihr chemisches Verhalten sind drei von diesen Verbindungen als Homosalicylaldehyde, zwei als Homoparoxybenzaldehyde charakte-

[1]) Diese Berichte XI, 767.

risirt. Bei der Oxydation gehen die ersteren in drei isomere Homosalicylsäuren, die letzteren in zwei isomere Homoparoxybenzoësäuren über. Die drei Homosalicylsäuren, welche früher als α-, β- und γ-Kresotinsäure bezeichnet wurden, können mittelst der Kohlensäure-Reaction aus den Natriumsalzen der drei Kresole direct dargestellt werden; Homoparoxybenzoësäuren entstehen bei diesen Processen nicht.

K. Reimer und Ferd. Tiemann[1]) haben ein zweites Verfahren kennen gelehrt, um in dem Benzolkern phenolartiger, aromatischer Verbindungen Wasserstoff durch Carboxyl zu ersetzen, um also Phenole ebenfalls direct in aromatische Oxysäuren umzuwandeln. Es beruht dasselbe auf der in stark alkalischer Lösung eintretenden Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriumphenolate; die Reaction vollzieht sich hierbei nach der folgenden Gleichung:

$$R\begin{cases}H\\ONa\end{cases} + CCl_4 + 5\,NaNO = R\begin{cases}COONa\\ONa\end{cases} + 4\,NaCl + 3\,H_2O,$$

wobei durch R der mit Wasserstoff und Natroxyl im Benzolkern vereinigte Rest irgend einer aromatischen Substanz bezeichnet wird.

Die Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolate erfolgt erst bei höherer Temperatur (180—200°), die Tetrachlorkohlenstoff-Reaction tritt dagegen bereits bei 100° ein.

Es ist nun eine bislang ziemlich allgemein gemachte Erfahrung, dass überall da, wo überhaupt Ortho- und Paraderivate aromatischer Verbindungen entstehen, bei höherer Temperatur vorwiegend Ortho-, bei niederer Temperatur aber überwiegend Parasubstitutionsproducte gebildet werden.

Diese Erfahrung ist von Neuem durch die von G. Hasse[2]) mit Tetrachlorkohlenstoff und Phenol, sowie substituirten Phenolen gemachten Versuche bestätigt worden, bei welchen hauptsächlich solche aromatische Oxycarbonsäuren erhalten wurden, deren Carboxyl zu dem vorhandenen Phenolhydroxyl die Parabeziehung zeigt. Man durfte danach erwarten, dass sich mittelst des Verfahrens der HHrn. Reimer und Tiemann aus den Kresolen neben Homosalicylsäuren auch Homoparoxybenzoësäuren direct darstellen lassen, ja dass dabei die letzteren vorwiegend gebildet werden.

Herr Dr. Tiemann hat mich veranlasst, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege klarzustellen und weiter die aus den Kresolen erhaltenen Oxytoluylsäuren in Oxyphtalsäuren überzuführen, um die Beziehungen der Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoësäuren auf der einen Seite, zu den Oxyphtalsäuren auf der anderen Seite endgültig zu ermitteln. Ich habe bei der zuletzt erwähnten Um-

[1]) Diese Berichte IX, 1285.
[2]) Ebendaselbst X, 2185.

wandlung nach Möglichkeit Bedingungen innegehalten, unter denen Atomverschiebungen im Molekül bis jetzt nicht beobachtet worden sind.

Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Darstellung der Oxytoluylsäuren aus den drei isomeren Kresolen mittelst Tetrachlorkohlenstoffs.

Die zu den nachstehenden Versuchen benutzten Kresole habe ich ebenso wie die HHrn. Tiemann und Schotten[1]), d. i. Ortho- und Parakresol aus den Sulfaten der entsprechenden Toluidine mittelst Kaliumnitrits, und Metakresol aus Thymol durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und Schmelzen der dadurch erzeugten Kresyläther der Phosphorsäure mit Kaliumhydrat, dargestellt. Nur habe ich es zweckmässig gefunden, bei der Bereitung von Metakresol aus Thymol eine etwas grössere Menge Phosphorsäureanhydrid als die genannten Forscher anzuwenden, und habe nach dem Vorgange von Southworth und Max Schepard[2]) 100 Theile Thymol mit 50 Theilen Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Ich habe auf diese Weise unschwer chemisch reine Kresole erhalten; das von mir dargestellte Parakresol siedete bei 198°, das Orthokresol bei 188° und das Metakresol zwischen 199—204°.

Behufs Darstellung der Oxytoluylsäuren habe ich 1 Mol. Kresol mit 1 Mol. Tetrachlorkohlenstoff und 6 Mol. Natriumhydrat, letzteres in dem gleichen Gewichte Wasser gelöst, in einer Röhre eingeschlossen. Um eine bessere Mischung der angewandten Reagentien zu erzielen, fügte ich eine kleine Menge Alkohol hinzu.

Bei der Beschickung einer Röhre bin ich gewöhnlich von 10 g Kresol ausgegangen. Die Röhren wurden in allen Fällen 5—6 Tage bei 100° digerirt, nach welcher Zeit eine Vermehrung der eintretenden Kochsalzabscheidung nicht mehr zu constatiren war. Anwendung einer höheren Temperatur und einer grösseren Menge Alkohol begünstigte die Bildung dunkelroth gefärbter, harzartiger Producte. Nach beendigter Reaction wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, zur Verjagung von Alkohol und überschüssigem Chlorkohlenstoff einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und danach angesäuert.

Oxytoluylsäuren aus Orthokresol.
[Orthohomosalicylsäure und Orthohomoparoxybenzoësäure.[3])]

Der Röhreninhalt war dunkelroth gefärbt. Die angesäuerte Lösung wurde zur Entfernung des unangegriffenen Orthokresols im

[1]) Diese Berichte XI, 768.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXVIII, 269.

[3]) Die Stellungen sind hier, wie in allen folgenden Fällen, auf das Phenolhydroxyl bezogen.

Dampfstrome destillirt; es ging dabei gleichzeitig mit dem Kresol Orthohomosalicylsäure in das heisse Destillat über, welche sich beim Erkalten in Krystallen ausschied und an ihrem bei 162—163° liegenden Schmelzpunkte, der intensiv blauvioletten Eisenreaction, ihrer Löslichkeit in Chloroform etc. als solche erkannt wurde.

Aus der mit Wasserdämpfen behandelten Lösung schieden sich nach dem Eindampfen und Erkalten neben einem dunkelroth gefärbten Harz Krystalle ab, welche sich als ein Gemenge der soeben erwähnten Orthohomosalicylsäure mit einer zweiten Säure erwiesen. Die Krystalle wurden von dem Harz theils mechanisch, theils durch Auskochen mit Wasser, in welchem das Harz nahezu unlöslich ist, getrennt. Aus der von den Krystallen abfiltrirten wässerigen Lösung wurden die letzten Antheile der darin vorhandenen Säuren durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Die direct gewonnenen, sowie die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle des Säuregemisches wurden vereinigt, getrocknet, zerrieben und behufs Abtrennung der Orthohomosalicylsäure auf einem Filter mit Chloroform gewaschen, bis ein Körnchen der dabei ungelöst bleibenden Substanz, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid keine blauviolette Reaction mehr gab. Der Rückstand wurde mit Calciumcarbonat und Wasser gekocht, wobei das Calciumsalz der in Chloroform schwer löslichen Säure in Lösung ging. Aus dieser Lösung schied Salzsäure die von Tiemann und Schotten [1]) aus Orthohomoparoxybenzaldehyd dargestellte Orthohomoparoxybenzoësäure ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig rein erhalten und durch den bei 172—173° liegenden Schmelzpunkt, den Krystallwassergehalt (die Säure krystallisirt mit ½ Mol. Wasser) und ihr Verhalten gegen Reagentien als solche charakterisirt wurde.

Von der Orthohomoparoxybenzoësäure entstehen unter den angegebenen Bedingungen ziemlich erhebliche Mengen, ich habe im Durchschnitt 40 pCt. von dem Gewicht des angewandten Kresols erhalten; von der Orthohomosalicylsäure dagegen bilden sich nur sehr kleine Quantitäten.

Oxytoluylsäuren aus Metakresol.
(Metahomosalicylsäure und Metahomoparoxybenzoësäure.)

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammon neutralisirt, wobei sich die unter dem Einflusse der starken Natronlauge aus dem Glase aufgelöste Kieselsäure, welche beim späteren Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether hinderlich ist, zusammen mit einem Theil des gebildeten, dunkel gefärbten Harzes, sowie fast die gesammte Menge des unangegriffenen Kresols abschied. Die davon getrennte

[1]) Diese Berichte XI, 777.

mit Wasser stark verdünnte Lösung wurde wieder angesäuert, wodurch eine neue Ausscheidung einer tiefrothen zum Theil krystallinischen Materie erfolgte. Als dieselbe sich nicht mehr vermehrte, filtrirte ich die gewöhnlich hellroth gefärbte Flüssigkeit, übersättigte schwach mit Alkali, wobei die Lösung aufdunkelte, dampfte ein, säuerte abermals an, liess von Neuem auskrystallisiren und wiederholte die Operationen des Alkalischmachens, Eindampfens, Ansäurens und Ausscheidenlassens, so lange die angesäuerte Flüssigkeit noch einen deutlich rothen Farbenton zeigte. In die erwähnten Ausscheidungen gehen nur sehr geringe Mengen der gebildeten Oxytoluylsäuren über, wenn man das Concentriren nicht zu weit treibt.

Sobald die Farbe der Lösung der oben erläuterten Anforderung genügte, übersättigte ich die Flüssigkeit schwach mit Alkali, engte sie durch Eindampfen stark ein und schied die gebildeten Oxytoluylsäuren mittelst Salzsäure ab. Um auch die in der Lösung zurückbleibenden Antheile dieser Säuren zu gewinnen, schüttelte ich mit Aether aus, vereinigte den beim Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand mit den durch Salzsäure ausgefällten Krystallen, trocknete, zerrieb und wusch die gepulverte Masse mit Chloroform aus, bis eine kleine Probe der dabei ungelöst bleibenden Substanz, in Wasser gelöst, mit Eisenchlorid nicht mehr eine blauviolette, sondern braune Reaction gab.

Von Chloroform wird Metahomosalicylsäure aufgenommen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unschwer im reinen Zustande erhalten werden konnte. Das von Chloroform Ungelöste wurde in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Beim Erkalten schied sich Metahomoparoxybenzoësäure aus, welche an ihrem bei 177—178° liegenden Schmelzpunkt, ihrem Krystallwassergehalt (die Verbindung krystallisirt mit ½ Molekül Wasser) und ihrem chemischen Verhalten als solche erkannt wurde.

Die beim Ansäuren der noch stark verdünnten Lösung erhaltenen ersten Ausscheidungen bestanden aus einem Gemisch von einem rothen Farbstoff, welcher ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt und durch Kohlensäure aus alkalischen Lösungen nicht gefällt wird, von Metahomosalicylsäure, und einer zweiten Säure, welche in ihrem chemischen Verhalten der α-Oxyisophtalsäure (α-Phenoldicarbonsäure) nahe steht. Der rothe Farbstoff kann von dem Säuregemisch theils mechanisch, theils durch Auskochen mit Wasser getrennt werden. Die Metahomosalicylsäure ist von der zweiten soeben erwähnten Säure durch Chloroform zu scheiden, in welchem die letztere unlöslich ist. Die sich der α-Oxyisophtalsäure ähnlich verhaltende Verbindung scheidet sich beim Erkalten ihrer wässerigen Lösung als feines Pulver ab, giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Reaction und ist wahrscheinlich eine

Homoalphaoxyisophtalsäure. Ich habe die Untersuchung dieser Säure nicht weiter geführt, da dieselbe für die Lösung der mir gestellten Aufgabe ohne Belang war.

Es gelingt nicht, den grösseren Theil der Metahomosalicylsäure durch Destillation im Dampfstrom abzuscheiden, da dieselbe mit Wasserdämpfen zu wenig flüchtig ist.

Aus 20 Theilen Metakresol habe ich auf die angegebene Weise 4 Theile Metahomoparoxybenzoësäure, weniger als 1 Theil Metahomosalicylsäure, sowie kleine Mengen der soeben erwähnten von mir nicht weiter untersuchten Säure erhalten. Etwa 10 Theile Kresol waren unangegriffen geblieben, der Rest war in Farbstoffe umgewandelt.

Oxytoluylsäure aus Parakresol. (Parahomosalicylsäure.)

Die angesäuerte Lösung wurde, wie bei der Verarbeitung des Metakresols, zur Abscheidung der Kieselsäure und des unangegriffenen Kresols mit kohlensaurem Ammon übersättigt, filtrirt, wieder angesäuert, und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzog ich die darin vorhandene Oxytoluylsäure durch Schütteln mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammon. Beim Ansäuren der letzteren fiel alsbald reine Parahomosalicylsäure, welche durch ihren bei 151° liegenden Schmelzpunkt, die blauviolette Eisenreaction und ihr Verhalten im Allgemeinen als solche charakterisirt wurde. Eine damit isomere, sich der Paroxybenzoësäure analog verhaltende Säure bildet sich bei der obigen Reaction aus dem Parakresol nicht; es steht dies Verhalten mit der Kekulé'schen Benzoltheorie im Einklang. Die Ausbeute an Parahomosalicylsäure war eine geringe.

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist mithin dargethan, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf stark alkalische Lösungen der drei isomeren Kresole fünf Oxytoluylsäuren gebildet werden, welche den mittelst der Chloroform-Reaction aus den Kresolen dargestellten fünf Oxytoluylaldehyden entsprechen. Die Tetrachlorkohlenstoffreaction kann jedoch mit Vortheil nur zur Darstellung der beiden Homoparaoxybenzoësäuren, welche aus Ortho- und Metakresol in erheblicherer Menge entstehen, verwandt werden; sie kommt, soweit es sich um Homosalicylsäuren handelt, nur als Bildungsweise, nicht aber als Darstellungsweise derselben in Betracht. Auch meine Versuche bestätigen daher die im Anfange dieses Aufsatzes erwähnte allgemeine Erfahrung, dass die bei niederer Temperatur verlaufenden Reactionen vornehmlich zur Bildung von Parasubstitutionsproducten aromatischer Verbindungen Veranlassung geben, wenn überhaupt Para- und Orthoderivate derselben in Frage kommen.

Die für die nachstehenden Versuche erforderlichen grösseren Mengen der drei isomeren Homosalicylsäuren habe ich durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindungen der drei Kresole dargestellt. Das betreffende Kresol wurde zu dem Ende in der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst. Die Lösung dampfte ich unter stetem Umrühren zunächst über freiem Feuer zur Trockne und erhitzte den dabei erhaltenen Rückstand, nachdem ich ihn zerrieben hatte, in einer Retorte unter Durchleiten von Wasserstoff mittelst eines Paraffinbades auf 250°, um die letzten Reste anhaftenden hygroskopischen Wassers zu verjagen. Die Anwendung des Wasserstoffstromes ist, wie schon Ihle [1]) gezeigt hat, nothwendig, um eine Verkohlung der stark erhitzten Natriumkresolate zu verhüten. Bei dem nachherigen Durchleiten von Kohlensäure liess ich die Temperatur auf 190—180° sinken.

Aus 20 Theilen Kresol habe ich mittelst dieses Verfahrens gewöhnlich 6—7 Theile reine Homosalicylsäure erhalten.

Umwandlung der Oxytoluylsäuren in Oxyphtalsäuren.

Bei der Ueberführung der Oxytoluylsäuren in Oxyphtalsäuren ist die Methylgruppe der ersteren zu einer Carboxylgruppe zu oxydiren. Es kann dies durch Schmelzen mit Kaliumhydrat geschehen. Ich habe diese Methode nicht befolgt, weil dabei in vereinzelten Fällen Atomverschiebungen im Molekül beobachtet worden sind. In wässeriger Lösung auf die Oxytoluylsäuren einwirkende oxydirende Agentien greifen nicht die Methylgruppe, sondern den Benzolkern an; ich suchte diesem Uebelstand zuerst durch Anwendung der Acetoxytoluylsäuren

$$C_6H_3(CH_3)(OC_2H_3O)COOH$$

zu begegnen, habe aber die dahin zielenden Versuche wieder aufgegeben, weil die Acetderivate der Oxytoluylsäuren und namentlich der Homosalicylsäuren sich nur schwierig erhalten lassen und äusserst leicht unter Rückbildung von Essigsäure und Oxytoluylsäure zersetzt werden. Sehr beständig, wenn auch aus den Homosalicylsäuren ebenfalls schwierig zu bereiten, sind die Methoxytoluylsäuren

$$C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(COOH);$$

dieselben können durch Einwirkung von Jodmethyl auf die secundären Natriumsalze der Oxytoluylsäuren [$C_6H_3(CH_3)(ONa)(COONa)$] dargestellt werden; man erhält dabei allerdings nicht die Methoxytoluylsäuren direct, sondern deren Methyläther. Mit der Isolirung dieser Verbindungen habe ich mich zunächst beschäftigt und dabei das folgende Verfahren zweckmässig gefunden.

---

1) Journ. f. prakt. Chemie N. F. XIV, 456.

Darstellung der Methyläther der Methoxytoluylsäuren.

Man löst 1 Theil der betreffenden Oxytoluylsäure in 10 Theilen Methylalkohol in einem Kölbchen auf, fügt 2 Aequivalente durch Eintauchen in Methylalkohol gereinigtes, unter Steinöl abgewogenes Natrium hinzu, verjagt nach dem Auflösen desselben den Methylalkohol und trocknet das dabei zurückbleibende, secundaire Natriumsalz bei 100°. Die Parahomosalicylsäure giebt ein in Methylalkohol schwer lösliches Natriumsalz, welches sich sofort nach dem Auflösen des Natriums krystallinisch abscheidet. Die vollständig trockenen Natriumsalze werden mit der doppelten Menge des von der Theorie verlangten Jodmethyls 2½ Stunde im geschlossenen Rohre bei 140—150° digerirt. Man verdunstet danach das überschüssige Jodmethyl, fügt Wasser hinzu, nimmt das Reactionsproduct in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit stark verdünnter Kalilauge, um die nicht völlig ätherificirten Verbindungen, welche noch saure Eigenschaften zeigen, zu entfernen. Die vollständige Aetherificirung der Homoparoxybenzoësäuren gelingt leicht; bei Darstellung der entsprechenden Derivate der Homosalicylsäuren muss man aber das Schütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge fortsetzen, bis der beim Verdunsten einer kleinen Probe des Aethers bleibende Rückstand, mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt, keine oder wenigstens keine deutlich blauviolette Reaction mehr giebt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt dann nahezu reiner methoxytoluylsaurer Methyläther zurück.

1) Methylorthohomosalicylsaurer Methyläther

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{C}H_3)(COO\overset{o}{C}H_3).$$

Derselbe wurde als ein braun gefärbtes Oel, jedoch nie absolut frei von orthohomosalicylsaurem Methyläther erhalten.

2) Methylmetahomosalicylsaurer Methyläther

$$C_6H_3(O\overset{(3)}{C}H_3)(\overset{m\,(1)}{C}H_3)(COO\overset{o\,(4)}{C}H_3).$$

Derselbe ist ein schwerflüssiges Oel.

3) Methylparahomosalicylsaurer Methyläther

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{C}H_3)(COO\overset{o}{C}H_3).$$

Dickliches, den beiden vorstehenden Verbindungen ähnliches Liquidum.

Die drei methylhomosalicylsauren Methyläther besitzen sämmtlich einen an Gaultheriaöl erinnernden Geruch, die Aether der Ortho- und Paraverbindung riechen nahezu gleich und nur der Aether der Metasäure zeigt in dieser Beziehung einen bemerkbaren Unterschied. Die drei Aether sieden bei directer Destillation unter theilweiser Zersetzung.

4) Methylorthohomoparoxybenzoësaurer Methyläther (Orthohomoanissaurer Methyläther)

$$(C_6H_3)(OCH_3)(\overset{o}{C}H_3)(CO\overset{p}{O}CH_3).$$

Die Verbindung scheidet sich aus ihrer mit Thierkohle entfärbten, alkoholischen Lösung beim Versetzen mit Wasser in Blättchen aus, welche bei 67° schmelzen, selbst in heissem Wasser schwer löslich sind, von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform aber leicht aufgenommen werden. Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	66.66 pCt.	66.27 pCt.
H_{12}	12	6.66 -	6.83 -
O_3	48	26.68 -	—
	180	100.00 pCt.	

5) Methylmetahomoparoxybenzoësaurer Methyläther (Metahomoanissaurer Methyläther)

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{C}H_3)(CO\overset{p}{O}CH_3).$$

Die Verbindung ist ein schwerflüssiges Oel.

Darstellung der Methoxytoluylsäuren aus den Methyläthern derselben.

Die beschriebenen fünf Methyläther sind sämmtlich mit Wasserdämpfen flüchtig und können durch Destillation im Dampfstrom farblos erhalten werden. Zur Verseifung der auf diese Weise gereinigten Verbindungen wurde das Destillat mit überschüssigem Alkali versetzt und unter häufigem Umrühren solange erhitzt, bis die darin vorhandenen Oeltropfen sich aufgelöst hatten. Ich filtrirte dann, dampfte ein und schied aus der concentrirten Lösung die Methoxytoluylsäure durch Salzsäure ab.

1) Methylorthohomosalicylsäure

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{C}H_3)(CO\overset{o}{O}H).$$

Dieselbe musste stets durch fractionirte Fällung von Spuren anhaftender Orthohomosalicylsäure getrennt werden. Die letztere wird aus alkalischer Lösung zuerst niedergeschlagen.

Die Methylorthohomosalicylsäure schmilzt bei 81° und scheidet sich aus heissen, wässerigen Lösungen anfangs milchig, später in federförmig verzweigten Nadeln ab. Ich habe diese und die Parasäure nicht analysirt, weil ich von beiden Verbindungen nicht sehr erhebliche Mengen in völlig reinem Zustande erhalten habe, und weil die angegebene Zusammensetzung derselben überdies durch die Analyse ihrer nächsten Umwandlungsproducte controlirt worden ist.

2) Methylmetahomosalicylsäure

$$C_6H_3\overset{(3)}{(OCH_3)}\overset{m\,(1)}{(CH_3)}\overset{o\,(4)}{(COOH)}.$$

Die Verbindung wird beim Ansäuren als flockiger Niederschlag erhalten, welcher sich rasch in Aggregate feiner Krystallnadeln umwandelt. Die Säure ist in siedendem Wasser leicht löslich. Die Lösung trübt sich beim Erkalten und setzt allmählich grosse Krystallblätter ab, welche beim Trocknen zu einer seideglänzenden Masse zusammenbacken. Die reine Verbindung schmilzt bei 103—104°, und gab bei der Verbrennung die folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch I	Versuch II
C_9	108	65.06 pCt.	64.53	64.84 pCt.
H_{10}	10	6.03 -	6.12	6.23 -
O_3	48	28.91 -	—	—
	166	100.00 pCt.		

3) Methylparahomosalicylsäure

$$C_6H_3(OCH_3)\overset{p}{(CH_3)}\overset{o}{COOH}.$$

Die Substanz scheidet sich beim Ansäuren der noch heissen alkalischen Lösung als ein Oel ab, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt sie in langen, dünnen Nadeln, welche bei 67° schmelzen. Wenn die Methylsäure mit viel unveränderter Parahomosalicylsäure verunreinigt ist, resultiren beim Ansäuren sofort feste Ausscheidungen; beide Substanzen können durch fractionirtes Fällen von einander getrennt werden, da die Parahomosalicylsäure vor ihrem Methylderivat durch Salzsäure abgeschieden wird.

4) Methylorthohomoparoxybenzoësäure (Orthohomoanissäure)

$$C_6H_3\,(OCH_3)\,\overset{o}{(CH_3)}\,\overset{p}{(COOH)}.$$

Die Säure wird durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung als weisses, selbst in siedendem Wasser schwer lösliches Pulver gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie in seideglänzenden, bei 192—193° schmelzenden, mikroskopischen Nadeln.

Verbrennung:

	Theorie	Versuch
C	65.06 pCt.	65.40 pCt.
H	6.03 -	6.48 - .

5) Methylmetahomoparaoxybenzoësäure (Metahomoanissäure)

$$C_6H_3\,(OCH_3)\,\overset{m}{(CH_3)}\,\overset{p}{(COOH)}.$$

Die Verbindung löst sich in heissem Wasser leichter als die Orthohomoanissäure und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in langen bei 176° schmelzenden Nadeln. Die trockne Substanz wird

durch Reiben elektrisch, so dass beim Pulverisiren die Theilchen auseinander stieben.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	65.06 pCt.	65.54 pCt.
H	6.03 -	6.45 - .

Weitere Eigenschaften und Verhalten der fünf Methoxytoluylsäuren.

Die von mir untersuchten Oxytoluylsäuren und ihre Methylderivate zeigen die folgenden Schmelpunktsunterschiede:

				Differenz
O-H-Salicylsäure	164°,[1])	Methyl-O-H-Salicylsäure	81	83°
M-H- -	173°	- -M-H- -	103	70°
P-H- -	151°	- -P-H- -	67	84°
O-H-Paroxybenzoësäure	172°,	O-H-Anissäure	192	20°
M-H- -	178°,	M-H- -	176	2°.

Wie ersichtlich wird der Schmelzpunkt der Homosalicylsäuren durch Umwandlung ihres Phenolhydroxyls in Methoxyl um eine annähernd gleiche Anzahl von Graden herabgedrückt; es ist bemerkenswerth, dass durch die gleiche Umwandlung der Schmelzpunkt der Orthohomoparoxybenzoësäure um 20° erhöht, der der Metahomoparoxybenzoësäure dagegen kaum verändert wird.

Die Methylhomosalicylsäuren sind in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich; die beiden Homoanissäuren lösen sich etwas schwieriger in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer aber und erst beim Erwärmen in Chloroform und Benzol.

Keine der von mir untersuchten Methoxytoluylsäuren giebt mit Eisenchlorid eine Reaction.

Mässig concentrirte, mit Ammoniak neutralisirte Lösungen der obigen Methoxytoluylsäuren geben die in nachstehender Tabelle verzeichneten Reactionen.

Umwandlung der Methoxytoluylsäuren in Methoxyphtalsäuren.

Behufs Oxydation der Methoxysalicylsäuren zu Methoxyphtalsäuren löste ich die ersteren in verdünnter Kalilauge auf, fügte festes Kaliumpermanganat und soviel Wasser hinzu, dass eine Chamaeleonlösung im Verhältniss von 1 : 200 entstand. Wenn ich es mit reinen Methoxytoluylsäuren zu thun hatte, wandte ich auf 1 Theil der zu

[1]) Den Schmelzpunkt der vollständig reinen Orthohomosalicylsäure habe ich etwas höher als Ihle, Tiemann und Schotten (160°) bei 164° gefunden.

mit:	Bariumchlorid	Silbernitrat	Kupfersulfat	Bleiacetat
1) Methyl-O-H-Salicylsäure	keine Fällung,	weisser Niederschlag, in heissem Wasser löslich, daraus in Nadeln krystallisirend,	grüner Niederschlag, in heissem Wasser unlöslich,	weisser Niederschlag, in heissem Wasser unlöslich,
2) Methyl-M-H-Salicylsäure	ebenso,	weisser Niederschlag, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen Nadeln zu erhalten,	blaugrüne, in heissem Wasser unlösliche Fällung,	weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag,
3) Methyl-P-H-Salicylsäure	ebenso,	keine Fällung, beim Verdunsten krystallisirt das Silbersalz in Nadeln,	grünflockige, in Wasser unlösliche Fällung,	weisser, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag,
4) O-H-Anissäure	aus concentrirten Lösungen allmählich krystallinische Fällung,	weisser, käsiger Niederschlag; das Salz krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln,	grüner, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag,	weisser, käsiger Niederschlag, in heissem Wasser löslich, scheidet sich daraus in warzenförmigen Krystallgruppen ab,
5) M-H-Anissäure	keine Fällung,	ebenso	blaugrüne, in heissem Wasser unlösliche Fällung,	weisser, flockiger, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

oxydirenden Verbindung 2 Theile Kaliumpermanganat an, wenn mit Oxytoluylsäuren verunreinigte Methoxytoluylsäuren zu oxydiren waren, verdoppelte ich die Menge des Oxydationsmittels, um dadurch die wenig widerstandsfähigen Oxysäuren vollständig zu zerstören. Nachdem ich durch die rothe Lösung 4—5 Stunden Wasserdämpfe geleitet hatte, zerstörte ich das noch unzersetzte Kaliumpermanganat durch Hinzufügen von etwas Alkohol, filtrirte vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, dampfte das Filtrat bis auf ein kleines Volum ein und schied daraus die gebildeten Methoxyphtalsäuren durch Salzsäure ab.

1) β-Methoxyisophtalsäure (aus Methylorthohomosalicylsäure)[1])

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{C}OOH)(\overset{o}{C}OOH).$$

Dieselbe wird aus ihrer alkalischen Lösung als weisser, kaum krystallinischer Niederschlag gefällt. Sie ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in an den Enden abgeschrägten Prismen, welche bei 216—218° unter Bräunung und Sublimation schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C_9	108	55.10 pCt.	55.12 pCt.
H_8	8	4.08 -	4.13 -
O_5	80	40.82 -	—
	196	100.00 pCt.	

2) Methoxyterephtalsäure (aus Methylmetahomosalicylsäure)

$$C_6H_3(\overset{(3)}{OCH_3})(\overset{m\,(1)}{COOH})(\overset{o\,(4)}{COOH}.)$$

Dieselbe fällt beim Ansäuren ihrer alkalischen Lösung als Pulver aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form kleiner, an beiden Enden zugespitzter, häufig rosettenförmig gruppirter Prismen erhalten, welche bei 277—79° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	55.10 pCt.	55.12 pCt.
H	4.08 -	4.13 -

3) α-Methoxyisophtalsäure (aus Methylparahomosalicylsäure)

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{C}OOH)\overset{o}{C}OOH).$$

Dieselbe wird aus Lösungen ihres Kalisalzes durch Salzsäure als fein krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch Umkrystallisiren aus

[1]) Die Namen, welche ich dieser, wie den folgenden Methoxyphtalsäuren gegeben habe, finden in der weiter unten beschriebenen Umwandlung dieser Säuren in die entsprechenden Oxyphtalsäuren ihre Begründung.

Wasser wird sie in mikroskopischen, an beiden Enden keilförmig zugespitzten Nadeln erhalten, welche entweder rosettenförmig gruppirt oder zu zweien unter einem Winkel von 60° aneinander gelagert sind und bei 261° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	55.10 pCt.	55.02 pCt.
H	4.08 -	4.47 -

4) α-Methoxyisophtalsäure (aus Orthohomoanissäure)

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{C}OOH)(\overset{p}{C}OOH).$$

Auch durch Oxydation der Orthohomoanissäure entsteht eine bei 261° schmelzende Säure, welche sich bei einem genauen Vergleich der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens mit der soeben beschriebenen α-Methoxyisophtalsäure durchaus identisch erwies.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C	55.10 pCt.	54.99 pCt.
H	4.08 -	4.21 -

Die nämliche Verbindung ist von Jacobsen [1]) durch Oxydation von α-Metaxylenol-Methyläther

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{C}H_3)(\overset{p}{C}H_3)$$

erhalten worden. Jacobsen giebt allerdings den Schmelzpunkt seiner Säure bei 245°, also 16° niedriger an, als ich den Schmelzpunkt der α-Methoxyisophtalsäure bei Darstellung derselben aus zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien (Methylparahomosalicylsäure und Orthohomoanissäure) übereinstimmend gefunden habe; gleichwohl lässt die von Jacobsen gegebene Beschreibung keinen Zweifel zu, dass derselbe es mit dem nämlichen Körper wie ich zu thun hatte.

5) Methoxyorthophtalsäure (aus Metahomoanissäure)

$$C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{C}OOH)(\overset{p}{C}OOH).$$

Dieselbe wird durch Mineralsäuren nur aus stark concentrirten Lösungen ihrer Salze gefällt; aus verdünnteren angesäuerten Lösungen gewinnt man sie am besten durch Ausschütteln mit Aether. Sie krystallisirt aus Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, welche in völlig reinem Zustande unter vorherigem Weichwerden und theilweiser Sublimation zwischen 138—144° schmelzen. Die wieder erstarrte Masse, sowie das Sublimat schmelzen genau bei 93°. Da dieses Verhalten auf die Bildung eines Anhydrids schliessen liess, wurde eine grössere

[1]) Diese Berichte XI, 898.

Menge der obigen Säure im Reagensrohr auf dem Sandbade unter Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure erhitzt; es entstand dabei ein aus nahezu centimeterlangen Nadeln bestehendes Sublimat, welches bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

		Theorie	Versuch
C_9	108	60.67 pCt.	60.22 pCt.
H_6	6	3.41 -	3.17 -
O_4	64	35.92 -	—
	178	100.00 pCt.	

Der Uebergang der obigen Säure beim Schmelzen und Sublimiren in ihr Anhydrid ist damit constatirt. Aus dem Anhydrid wird beim Kochen desselben mit wenig Wasser und Verdunsten der entstandenen Lösung über Schwefelsäure die ursprüngliche Säure zurückerhalten.

Um die Zusammensetzung auch der letzteren zu controliren, habe ich ihr Silbersalz analysirt und bin dabei zu der folgenden Zahl gelangt:

	Berechnet für $C_9H_6Ag_2O_5$	Gefunden
Ag	52.65 pCt.	53.18 pCt.

Zu dem vorstehenden Versuch habe ich eine mittelst Salzsäure abgeschiedene Probe der Säure verwandt; der Silbergehalt ist ein wenig zu hoch gefunden, weil es mir nicht gelungen ist, die letzten Spuren anhaftender Salzsäure abzutrennen.

Weitere Eigenschaften und Verhalten der Methoxyphtalsäuren.

Die von mir dargestellten Methoxyphtalsäuren krystallisiren in Nadeln, welche häufig zu zweien unter einem Winkel von 60° aneinander gelagert sind; ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt, sondern geben damit gelbe Fällungen. Die obigen Methoxyphtalsäuren sind in Chloroform und Benzol fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Von Aether werden β-Methoxyisophtalsäure und Methoxyorthophtalsäure leicht, Methoxyterephtalsäure und α-Methoxyisophtalsäure schwieriger aufgenommen. In kaltem Wasser löst sich β-Methoxyisophtalsäure leicht, Methoxyorthophtalsäure noch leichter, α-Methoxyisophtalsäure und Methoxyterephtalsäure sind darin nahezu unlöslich. In heissem Wasser sind die beiden ersteren Säuren sehr leicht, die beiden letzteren schwierig löslich. Mässig concentrirte neutrale Ammoniaksalzlösungen der obigen vier Methoxyphtalsäuren zeigen gegen die gewöhnlich angewandten Reagentien das in nachstehender Tabelle verzeichnete Verhalten.

Es geben:

mit:	Bariumchlorid	Silbernitrat	Kupfersulfat	Bleiacetat
1) β-Methoxyisophtalsäure	keine Fällung,	keine Fällung,	keine Fällung,	weisse, flockige Fällung; das Salz löst sich in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln,
2) Methoxyterephtalsäure	ebenso,	weisser Niederschlag, durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln zu erhalten,	blaugrüne, flockige Fällung, in heissem Wasser etwas löslich,	flockige, weisse, beim Erhitzen krystallinisch werdende Fällung, in heissem Wasser unlöslich,
3) α-Methoxyisophtalsäure	ebenso,	voluminöse, käsige Fällung. Das Salz löst sich in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln,	blaugrüner Niederschlag, in heissem Wasser unlöslich,	ebenso,
4) Methoxyorthophtalsäure	weisse, pulverige, in viel Wasser lösliche Fällung,	weisser, käsiger Niederschlag, in heissem Wasser schwer löslich,	keine Fällung,	weisser, flockiger, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.

Entmethylirung der Methoxyphtalsäuren.

Die Umwandlung der Methoxyphtalsäuren in Oxyphtalsäuren habe ich zunächst immer durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck bewirkt. Zu dem Ende wurde ein Theil der betreffenden Methoxyphtalsäure mit ca. 60 Theilen eines Gemisches aus 1 Theil Salzsäure von 1.10 Vol. Gew. und 1 Theil Wasser 18—20 Stunden in geschlossenem Rohre bei einer 160° kaum übersteigenden Temperatur digerirt. Die so dargestellten Oxyphtalsäuren waren stets mehr oder weniger gelb gefärbt und mussten durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

Ich habe ferner die Methoxyphtalsäuren auch durch Schmelzen mit Kaliumhydrat, welchen Process ich immer nur etwa eine Minute andauern liess, entmethylirt und constatirt, dass auf diesem Wege genau dieselben Oxyphtalsäuren wie bei der Digestion der Methoxyphtalsäuren mit Salzsäure gebildet werden.

1) β-Oxyisophtalsäure (aus β-Methoxyisophtalsäure)

$$C_6H_3(OH)(\overset{o}{COOH})(\overset{o}{COOH})$$

wurde in langen, feinen, biegsamen, in heissem Wasser unschwer löslichen Nadeln erhalten, welche, lufttrocken, bei 239° schmolzen. Die wässerige Lösung derselben zeigte eine schwach blauviolette Fluorescenz und gab mit Eisenchlorid eine kirschrothe Reaction. Das neutrale Bariumsalz der Säure war schwer löslich und schied sich beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung krystallinisch ab. Durch das beschriebene Verhalten wird die obige Verbindung als β-Oxyisophtalsäure charakterisirt, welche zuerst von Tiemann und Reimer[1]) durch Oxydation der Orthoaldehydoslicylsäure und später von Hasse[2]) mittelst der Tetrachlorkohlenstoff-Reaction aus Salicylsäure erhalten, sowie neuerdings allem Anschein nach von Jacobsen[3]) aus einem bei 96° schmelzenden, dem β-Metaxylenol $C_6H_3(OH)(\overset{o}{CH_3})(\overset{o}{CH_3})$ entsprechenden β-Metaxylsulfamid dargestellt worden ist.

2) Oxyterephtalsäure (aus Methoxyterephtalsäure)

$$C_6H_3(\overset{(3)}{OH})(\overset{m\,(1)}{COOH})(\overset{o\,(4)}{COOH})$$

wurde als ein krystallinisches, in heissem Wasser sehr schwer lösliches, bei 280° noch nicht schmelzendes Pulver erhalten. Die Säure wurde als solche durch Umwandlung in ihr bei 178° schmelzendes Dinitroderivat $C_8H_4(NO_2)_2O_5$ und durch Darstellung ihres bei 94° schmelzenden Dimethyläthers $C_6H_3(OH)(COOCH_3)_2$ charakterisirt.

---

1) Diese Berichte X, 1562.
2) Ebendaselbst X, 2194.
3) Ebendaselbst XI, 902.

Die Oxyterephtalsäure ist zuerst von Warren de la Rue und Hugo Müller[1]) erhalten worden, Burkhardt[2]) hat die geeigneten Bedingungen zu ihrer Darstellung, ihr chemisches Verhalten, sowie ihre Derivate eingehend studirt, Jacobsen hat die nämliche Verbindung durch Schmelzen von Paraxylenol[3]), Thymol und Carvacrol[4]) mit Kaliumhydrat gewonnen; aus Thymol hat sie auf gleichem Wege Barth[5]) dargestellt.

3) α-Oxyisophtalsäure (aus α-Methoxyisophtalsäure)

$$C_6H_3(OH)(\overset{o}{C}OOH)(\overset{p}{C}OOH)$$

wurde in charakteristischen, unter einem Winkel von 60° aneinandergelagerten, in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten, welche über 300° (ich beobachtete 305—306° uncorr.) schmolzen und deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wurde. Die von mir untersuchten Salze der Säure stimmten in allen Eigenschaften mit den vorliegenden Beschreibungen der Salze der α-Oxyisophtalsäure überein.

Die α-Oxyisophtalsäure ist zuerst von Ost[6]) mittelst der Kohlensäurereaction aus Salicylsäure, wie auch direct aus Phenol dargestellt worden; Tiemann und Reimer[7]) haben gezeigt, dass dieselbe bei der Oxydation sowohl von Paraaldehydosalicylsäure, als auch von Orthoaldehydoparoxybenzoësäure entsteht. Jacobsen[8]) sowie Iles und Remsen[9]) sind der nämlichen Verbindung bei auf verschiedene Weise ausgeführten Oxydationen und Umsetzungen des α-Metaxylolsulfamids, sowie des demselben entsprechenden α-Metaxylenols begegnet. G. Hasse[10]) hat Salicylsäure mit Hülfe der Tetrachlorkohlenstoff-Reaction in diese Säure umgewandelt.

4) Oxyorthophtalsäure (aus Methoxyorthophtalsäure)

$$C_6H_3(OH)(\overset{m}{C}OOH)(\overset{p}{C}OOH).$$

Durch Entmethyliren der Methoxyorthophtalsäure wurde eine in Wasser leicht lösliche Oxyphtalsäure erhalten, welche ich durch Ausschütteln mit Aether isolirte und so in Form mikroskopischer Tafeln erhielt. Eisenchlorid färbte die wässerige Lösung derselben rothgelb. Lässt man die wässerige Lösung der Säure bei 20° langsam

1) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 96.
2) Diese Berichte X, 144, 1273.
3) Ebendaselbst XI, 381, 571.
4) Ebendaselbst XI, 573.
5) Ebendaselbst XI, 567.
6) Journ. prakt. Chem. N. F. XIV, 103.
7) Diese Berichte X, 1571 und 1572.
8) Ebendaselbst XI, 374. 898.
9) Ebendaselbst XI, 597.
10) Ebendaselbst X, 2194.

1. Orthohomosalicylsäure
$C_6H_3(OH)(\overset{o}{CH_3})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 164°

Methylorthohomosalicylsäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{CH_3})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 81°

2. Metahomosalicylsäure
$C_6H_3(\overset{(3)}{OH})(\overset{m\,(1)}{CH_3})(\overset{o\,(4)}{COOH})$
Schmelzpunkt 173°

Methylmetahomosalicylsäure
$C_6H_3(\overset{(3)}{OCH_3})(\overset{m\,(1)}{CH_3})(\overset{o\,(4)}{COOH})$
Schmelzpunkt 103°

3. Orthohomometoxybenzoësäure
$C_6H_3(\overset{(2)}{OH})(\overset{o\,(1)}{CH_3})(\overset{m\,(4)}{COOH})$
Schmelzpunkt 203—204°

Methylorthohomometoxybenzoësäure[1]
$C_6H_3(\overset{(2)}{OCH_3})(\overset{(1)\,o}{CH_3})(\overset{m\,(4)}{COOH})$
Schmelzpunkt 156°

β-Methoxyisophtalsäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{COOH})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 216—218°

1) β-Oxyisophtalsäure
$C_6H_3(OH)(\overset{o}{COOH})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 242°

Methoxyterephtalsäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{COOH})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 277—279°

2) Oxyterephtalsäure
$C_6H_3(\overset{(3)}{OH})(\overset{(1)\,m}{COOH})(\overset{(4)\,o}{COOH})$
Schmelzpunkt über 300°

---

4. Parahomosalicylsäure
$C_6H_3(OH)(\overset{p}{CH_3})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 151°

Methylparahomosalicylsäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{CH_3})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 67°

5. Orthohomoparoxybenzoësäure
$C_6H_3(OH)(\overset{o}{CH_3})(\overset{p}{COOH})$
Schmelzpunkt 172°

Orthohomoanissäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{o}{CH_3})(\overset{p}{COOH})$
Schmelzpunkt 192°

6. Metahomoparoxybenzoësäure
$C_6H_3(OH)(\overset{m}{CH_3})(\overset{p}{COOH})$
Schmelzpunkt 178°

Metahomoanissäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{CH_3})(\overset{p}{COOH})$
Schmelzpunkt 176°

α-Methoxyisophtalsäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{p}{COOH})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt 261°

3) α-Oxyisophtalsäure
$C_6H_3(OH)(\overset{p}{COOH})(\overset{o}{COOH})$
Schmelzpunkt über 300°

Methoxyorthophtalsäure
$C_6H_3(OCH_3)(\overset{m}{COOH})(\overset{p}{COOH})$
Schmelzpunkt 138—144°

4) Oxyorthophtalsäure
$C_6H_3(OH)(\overset{m}{COOH})(\overset{p}{COOH})$
Schmelzpunkt 181°

[1] W. Rössler und E. v. Gerichten, diese Berichte XI, 1587.

Correspondenzen.

217. Ad. Kopp: Correspondenz aus Paris, den 13. April 1879.

Société Chimique de Paris. Sitzung vom 3. Februar 1879. Bulletin XXXI, No. 5.

Hr. Friedel berichtet über die Resultate, die er erhalten hat, indem er Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Dimethylanilin einwirken liess; es bildet sich Dimethyltoluidin, das bei 207° siedet; mit Salzsäure liefert es ein Toluidin mit grossem Gehalt an Paratoluidin.

Antwort von Hrn. P. Schützenberger (S. 194) auf die in diesen Berichten XII, 126 veröffentlichte Arbeit von Hrn. Aronheim. Hr. Aronheim will bewiesen haben, dass das essigsaure Chlor und das essigsaure Jod, welche von Hrn. Schützenberger entdeckt worden sind, nicht existiren. Der letztere erinnert daran, dass diese Körper von verschiedenen Chemikern nicht allein gesehen, sondern auch bereitet worden sind; jedes Jahr werden sie in den Vorlesungen an dem Collège de France dargestellt und auf ihre Eigenschaften geprüft, endlich wurden von den HH. P. Schützenberger und Lippmann das Acetochlorhydrin des Glycols dargestellt, indem sie Aethylen auf essigsaures Chlor einwirken liessen, und die HH. Silva und Prudhomme haben ähnliche Verbindungen mit dem Amylen und dem Acetylen erhalten.

Ueber chlorzinnsaure Salze seltener Metalle von Hrn. P. J. Cleve (S. 195). Die Metalle der Gruppe des Ceriums und des Yttriums geben Chloroplatinate, deren Eigenschaften verschieden sind von denen anderer Chloroplatinate oder welche gewöhnlich auf 2 Mol. $PtCl_4$, 1 Mol. R_2Cl_6 enthalten.

Concentrirte Lösungen von $SnCl_4$ wurden mit anderen von La_2Cl_6, Y_2Cl_6, Ce_2Cl_6 und Di_2Cl_6 gemischt und durch langsames Verdunsten über Kalihydrat sehr grosse, zerfliessliche Krystalle erhalten. Das Lanthansalz hat die Zusammensetzung $2La_2Cl_6$, $5SnCl_4$, $45H_2O$, dem Chloroplatinat des Yttriums entsprechend; diesem kommt nach den Analysen der Herren Nilson und Cleve die Formel $2Y_2Cl_6$, $5PbCl_4$, $51H_2O$, dem Ceriumsalz Ce_2Cl_6, $2SnCl_4$, $18H_2O$, dem Didymsalz Di_2Cl_6, $2SnCl_4$, $21H_2O$ und dem Yttriumsalz Y_2Cl_6, $2SnCl_4$, $16H_2O$ zu.

Hr. Cleve bestätigte die Arbeiten von Hrn. Marignac über Terbin und Ytterbin aus dem Gadolinit, doch konnte er das Terbin nicht vollständig von der Yttriaerde trennen.

Ueber die Sulfate von Hrn. Etard (S. 200). Ausser den Sulfaten, die der Magnesiareihe oder den Alaunen angehören, erhält man noch eine grosse Anzahl von Verbindungen der Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen, je nachdem man die Temperatur oder die Lösungsmittel ändert. Diesen Salzen kommen allgemeine Formeln zu.

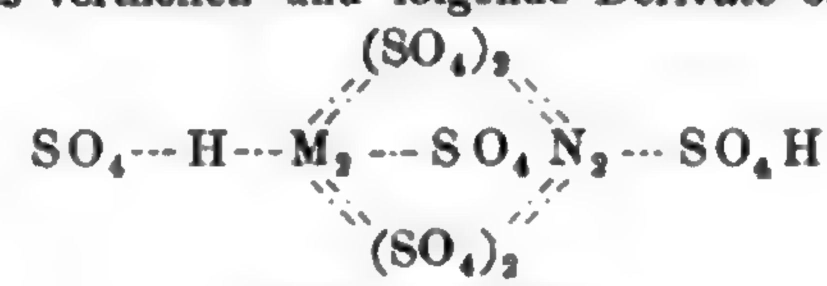
Zusammengesetzte Sesquisulfate. Hr. Etard erklärt ihre Zusammensetzung folgendermassen. Die grösste Anzahl dieser Salze kann durch die allgemeine Formel $M_2(SO_4)_6N_2$ ausgedrückt werden. Ein Sesquisulfat, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, bildet ein saures Sesquisulfat nach dem Schema:

$$M_2(SO_4)_3 + 3SO_4H_2 = M_2(SO_4H)_6.$$

Wird dann die Temperatur bis zum Schmelzpunkt der Säure erhöht, so können 6, 5 oder 4 Moleküle der Schwefelsäure sich auf zwei Moleküle des Bisulfats vertheilen und folgende Derivate bilden:



Neutrales Salz.



Erstes saures Salz.



Zweites saures Salz.

Diese Salze werden dargestellt, indem man die Sesquisulfate in wenig warmem Wasser löst, mit einem grossen Ueberschuss Schwefelsäure versetzt und bis zur Bildung eines Niederschlages erhitzt. Die Sesquisulfate können sehr gut durch ein Sesquichlorür oder sonst ein Sesquioxydsalz mit einer flüchtigen Säure ersetzt werden. Da sich das Mangansesquioxyd sehr schwer darstellen lässt, so erhitzt man zwei Moleküle eines Manganoxydulsalzes bis zur Bildung eines Niederschlages, und setzt dann in kleinen Portionen gleiche Volumina Schwefelsäure und Salpetersäure zu.

Die Krystalle oder Niederschläge, welche auf diese Weise erhalten wurden, werden noch warm von dem Ueberschuss der Säuren getrennt, zuerst mit kaltem Schwefelsäuremonohydrat, dann mit Eisessig gewaschen.

Folgende Salze wurden dargestellt und analysirt:

$Fe_2(SO_4)_6Al_2$	$Cr_2(SO_4)_6Fe_2$
$Fe_2(SO_4)_6Cr_2$	$Cr_2(SO_4)_6Mn_2$
$Fe_2(SO_4)_6Mn_2$	$Cr_2(SO_4)_6Al_2$
$Fe_2(SO_4)_6Fe_2$	$Cr_2(SO_4)_6Cr_2$.

Ueber die Wärmetönung bei der Verbindung des Kohlenoxyds mit anderen Elementen von Hrn. Berthelot

(S. 227). Es wurde die Wärme bestimmt, welche frei wird, wenn sich Kohlenoxyd mit Sauerstoff verbindet, um ein Oxyd, mit Chlor, um ein Chlorür, mit Schwefel, um ein Sulfür zu bilden. Es verhält sich also in analoger Weise wie Wasserstoff.

Chlor. Das Carbonylchlorür wurde durch Kali in einer calorimetrischen Flasche absorbirt. Die entwickelte Wärme wurde gegen 20° für $COCl_2$ = 49.5 + 56.1 g gefunden. Daher

$COCl_2$-Gas + H_2O + Wasser = gelöste CO_2 + HCl (gelöst) + 32.3
C (Diamant) + O + Cl_2 = $COCl_2$ (Gas) . . . . + 22.3
oder durch C_2 + O_2 + Cl_2 . . . . + 44.6
CO + Cl_2 = COCl + 9.4 oder C_2O_2 + Cl_4 . . . . . . + 18.8.

Die Versuche, Bromoxykohlensäure durch Mischen von Brom und Kohlenoxyd im directen Sonnenlichte darzustellen, führten zu keinem Ziel.

Schwefel. Die durch Einwirkung von Kohlenoxysulfidgas auf Kali entwickelte Wärme ist gleich + 24.04.

Daher:

COS (Gas) + H_2O + Wasser = CO_2 gelöst + H_2S gelöst + 10.1
C (Diamant) + O + S (fest) = COS (Gas) + 9.8 für C_2 + O_2S_2 + 19.6
CO + S (fest) = COS (Gas) . . . . — 3.1
CO + S (Gas) = COS (Gas) — 1.8 für C_2O_2 + S_2 (Gas) — 3.6.

Diese Zahl ist negativ, was der Zersetzbarkeit des Kohlenoxysulfids zuzuschreiben ist. Vergleicht man jetzt die Verbindungen des Kohlenoxyds und Sauerstoffs mit den vorigen.

Die Versuche von Hrn. Berthelot gaben:

$$C_2O_2 + O_2 = C_2O_4 \text{ entwickelt } + 68.2,$$

daher

C_2O_2 + O_2	+ 68.2	H_2O + O = H_2O (Gas)	+ 59
C_2O_2 + S_2 (Gas)	— 3.6	H_2S = H_2S	+ 7.2
C_2O_2 + Cl_2	+ 18.8	H_2 + Cl_2 = H_2Cl_2 . .	+ 44.0.

Ueber die specifische und die Schmelzungswärme des Galliums von Hrn. Berthelot (S. 229). Zwei Versuche, der eine zwischen 119 und 13°, der andere zwischen 106 und 12.5° ausgeführt, führten zur Zahl 0.0802 als specifische Wärme des flüssigen Galliums.

Die specifische Wärme des festen Galliums wurde zwischen 23 und 12° zu 0.079 gefunden.

Die Schmelzungswärme des Galliums wird bestimmt, indem man einige Krystalle in das geschmolzene Gallium wirft. Im Mittel wurde der Werth + 19.11 gefunden, gültig für die Temperatur zwischen 0 und 30°.

Das Atomgewicht des Galliums, vor Kurzem von Hrn. Lecoq bestimmt, ist 69.9; die specifische Atomwärme ist für das flüssige Gallium gleich 5.59, für das feste 5.52. Dieser Werth ist sehr nahe dem anderer Metalle (für das Aluminium 5.53).

Gegenwärtige Umsetzungen zwischen schwachen Säuren von Hrn. Berthelot (S. 230). Die gegenwärtigen Umsetzungen zwischen Säuren, welche nur an eine einzige Basis gebunden sind, werden durch die thermischen Werthe der Reaction bedingt. Diese Werthe hat Hr. Berthelot für die vom Wasser getrennten Körper berechnet.

Die Zersetzung findet jedesmal statt, wenn die Säuren mit der Basis nur ein einziges durch Wasser nicht zersetzbares Salz bilden können.

Im Gegentheil findet jedesmal Theilung statt, wenn die Säure, die am meisten Wärme entwickelt, durch ihre Verbindung mit der Basis ein saures oder ein neutrales Salz zu bilden im Stande ist, und wenn diese Salze vollständig oder theilweise zersetzbar sind.

Hr. Berthelot giebt einige Beispiele; jedoch müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Zwei schwache Säuren theilen die Basis, der Umtausch wird durch den theilweisen Zersetzungszustand der beiden Salze geregelt. Der Zersetzungszustand hängt zugleich von der Menge Wasser und der Säure ab.

Kommt ein Salz einer dieser Säuren mit einer anderen Säure zusammen, so wiederholt sich die Zersetzung durch Wasser in dem Maasse, dass die in der Flüssigkeit vorhandene, freie Basis durch die andere Säure gesättigt wird. Dieser Umtausch findet statt, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Salzen und Wasser einstellt. Die totale thermische Wirkung hängt also zugleich von der Wärmeentwickelung ab, welche durch die Verbindung der Säure mit der freien Basis stattfindet und der Wärmeabsorption, die durch die Zersetzung mittelst des Lösungsmittels hervorgebracht wird.

Ueber das Rotationsvermögen des Styrolens von Hrn. Berthelot (S. 232). Da in verschiedenen neueren Publicationen über das Rotationsvermögen des flüchtigen Oeles des Storax eine durchgreifende Verwechselung zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Oel herrscht, so erinnert Hr. Berthelot daran, dass er den Namen Styrolen für den Kohlenwasserstoff C_8H_8 vorgeschlagen hat. Dieser besitzt das Drehungsvermögen; dieselbe Eigenschaft kommt seinem Isomeren, dem Metastyrolen, zu, aber sie verschwindet, wenn man durch Erhitzen aus dem Metastyrolen Styrolen wieder regenerirt.

Hr. Deshayes berichtet in den No. 4 und 5 des Bulletin XXXI sehr ausführlich über die Verhältnisse, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Stahlsorten existiren. Es sei uns erlaubt, was die grosse Anzahl von Versuchen, die dieser Ingenieur ausgeführt hat, sowie was die numerischen Schlussfolgerungen, zu

welchen er gelangt ist, anbetrifft, auf die Originalabhandlung selbst zu verweisen.

Comptes rendus de l'academie des Sciences (LXXXVIII, No. 7, 322). Nach Hrn. Lecoq de Boisbaudran soll das Didym des Samarskits identisch mit dem Didym des Cerits sein, im Widerspruch mit Hrn. Delafontaine, der gefunden hatte, dass die drei blauen Linien des Didyms aus dem Cerit (482.2, 475.8, 469.1) nicht denen des Didyms des Samarskits entsprechen. Daher sollen diese Linien einem oder mehreren neuen Metallen angehören.

Ein an Didym reiches Produkt, welches von Hrn. Lawrence Smith aus dem Samarskit dargestellt worden war, zeigte nicht die drei charakteristischen Linien. Es wurden dann fractionirte Fällungen vorgenommen, um das Produkt von Hrn. Smith mit reinem Didymchlorid zu vergleichen. Bald wurde aus dem rohen Didym des Samarskits eine Erde erhalten, deren Salze ein dem des gewöhnlichen Didyms ganz gleiches Spectrum zeigten.

Beim Beobachten seines Absorptionsspectrums, sowie der mittelst des elektrischen Stromes erhaltenen verschiedenen Produkte der fractionirten Fällung des Samarskits (reich an Didym) wurden aber Linien und Bänder beobachtet, welche sich an keine der bekannten und beschriebenen Körper anreihten. Die Emissions- und Absorptionspectra scheinen einem und demselben Körper anzugehören.

Emissionsspectrum. Dieses besteht aus 4 von feinen Linien gebildeten Bändern. Die Stellung der rechten Seite dieser Bänder ist in Wellenlänge:

578 annähernd,
566 stärker als 578,
489 fast ebenso stark als 566,
461 stärker als 489.

Absorptionsspectrum. Zwei starke Bänder im Blau und verschiedene Linien im Grün, aber von untergeordneter Bedeutung:

559 annähernd,	nicht viel feine Linien,
500 oder 501,	ziemlich viel feine Linien,
Gegen 489?	Andeutung einer Linie.
486 zu 474,	breites Band, die Linien 482.2 und 474.8 des Didyms deckend,
463 oder 464,	Mitte eines etwas schmäleren Bandes als das vorige, aber intensiver.

Das Metall, welches dieses neue Spectrum liefert, wird mit dem Didym als doppeltschwefelsaures Salz gefällt, das Sulfat ist etwas weniger löslich als das Didymsalz; das oxalsaure Salz wird von dem Didymoxalat gefällt, Ammoniak endlich scheidet zuerst das Oxyd des neuen Metalls, dann erst das Didymoxyd aus.

In den Salzen, welche die zwei starken, blauen Bänder liefern, wurde auch die Gegenwart der violetten Striche des Decipiums D = 416 gefunden. Die vorher beschriebenen, blauen Bänder stimmen aber nicht mit den von Hrn. Delafontaine angegebenen überein.

Constitution der Tetrinsäure, Oxytetrinsäure und deren Homologen von Hrn. E. Demarçay (Seite 341).

Die verschiedenen Derivate und die Zusammensetzung der Salze beweisen, dass ein dreifaches Molekül dieses Radicals nur mit einem Wasser verbunden ist.

In dem Radical $C_4H_4O_2$ ist der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden. Es bildet sich nämlich durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid ein Chlorür $C_4H_4Cl_2O$; der Sauerstoff ist an zwei Atome Kohlenstoff gebunden, da Kalilauge $C_4H_4O_2$ unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Propionsäure spaltet. Die Bildung von Propionsäure berechtigt zur Annahme des Radicals $COC_2(CO)H_4$. Da der Körper nicht den Charakter eines Aldehyds trägt, so kann er die Gruppe COH nicht enthalten, H_4 ist an C_2 gebunden. Was die Zusammenstellung der Gruppe C_2H_4 anbetrifft, so ist die Constitution CH_3CH unmöglich, da man durch Addition von Brom das Methylmalonylbromür,

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CH = (CO\,Br)_2 \end{array},$$

erhalten müsste oder noch $CH_2\,CH\,Br\,CO\,CO\,Br$, es bleibt also nur

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CH_2 \\ \vdots & & \vdots \\ CO & \cdots & CO \end{array}$$

als Radical der Tetrinsäure übrig und zwar enthält diese das Radical der Bernsteinsäure.

Das Radical $C_4H_4O_3$ der Oxytetrinsäure ist auch dasjenige der Malonsäure

$$\begin{array}{ccc} CH_2 & — & CHOH \\ \vdots & & \vdots \\ CO & — & CO \end{array}.$$

Compt. rend. LXXXVIII, No. 8. Hr. Lecoq zeigt ein schön ausgebildetes Octaëder aus Alaun vor. Dieser Krystall hat 4 glatte Seiten, während die 4 anderen sehr rauh sind, zusammen bilden die Flächen zwei entgegengesetzte Tetraëder. Er wurde erhalten, indem man ein Octaëder von Kalichromalaun während einiger Stunden in eine übersättigte Lösung eines basischen Ammoniakthonerdealauns legte.

Ueber die Bereitung von krystallisirtem, chromsauren Baryt (Seite 382) von Hrn. H. Bourgeois. Werden 2 Aeq. Chlorbarium mit 1 Aeq. chromsaurem Kali und 1 Aeq. chromsaurem Natron eine halbe Stunde bis zur Hellrothgluth erhitzt, und wird dann die Masse langsam erkalten gelassen, so findet man im Inneren der ge-

geschmolzenen Masse grünlich gelbe Krystalle; man kocht mit Wasser aus. Die Krystalle, Prismen, aus chromsaurem Baryt bestehend, haben eine Dichte von 4.6; es ist ein neutrales Salz.

Ueber die Zusammensetzung der Bierhefe von den HH. P. Schützenberger und A. Destrem (Seite 389). Nach den Untersuchungen von Hrn. Schlossberger soll die Bierhefe, mit einer verdünnten Lösung von Kali behandelt, eine Lösung einer albuminartigen Substanz liefern, welche durch Essigsäure fällbar ist, und ein aus Cellulose bestehender Rückstand bleiben. Die obengenannten Chemiker fanden, dass der Rückstand, welchen man erhält, wenn man die gewaschene Hefe in der Kälte mit einer sehr verdünnten Kalilauge wäscht, weder die Eigenschaften noch die Zusammensetzung der Cellulose besitzt. Er ist in dem Schweizer'schen Reagens unlöslich, und wird mit kochender, verdünnter Schwefelsäure in Zucker verwandelt. Wird die Asche vernachlässigt, so erhält man C = 54.79, H = 8.01, N = 5.73, O = 31.47. Die äussere Umhüllung der Zellen besteht aus einer zusammengesetzten, stickstoffhaltigen Verbindung. Beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge wird der grösste Theil dieser stickstoffhaltigen Substanz gelöst, und es bleibt ein geringer, amorpher Rückstand zurück, dessen Analyse zu der Formel $m(C_9 H_{16} O_5)$ führte, also ein höheres Homolog der Cellulose ist.

Die HH. Schützenberger und Destrem geben dann die Resultate einer Anzahl Analysen von in kochendem Wasser unlöslichen Rückstände verschiedener Hefesorten, die mannigfachen Zersetzungs- und Nährungsbedingungen ausgesetzt waren.

Man kann sie als aus Proteïnstoffen und Kohlehydraten zusammengesetzt betrachten, woraus folgende Folgerungen gezogen wurden.

Die Gegenwart des Sauerstoffs und daher der darauffolgende Athmungsprocess erhalten das absolute Gewicht und die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstand unverändert.

Die Digestion bei Luftabschluss vermindert das absolute Gewicht des unlöslichen Rückstandes und erhöht den Gehalt an Kohlenhydraten, da sich ein grosser Theil von Proteïnstoffen löst.

Die Gährung bei Luftabschluss führt zu denselben Resultaten, nur wird hier ein Theil der Kohlenhydrate gebunden.

Bei der Gährung in Gegenwart von Sauerstoff wird ein grosser Theil der Kohlenhydrate gebunden. Diese Resultate bestätigen die Arbeiten von Pasteur über die Rolle des freien Sauerstoffs bei der Nährung und der Entwickelung der Fermente, welche zeigten, dass, wenn auch bei der Gährung des Zuckers die Gegenwart des Sauerstoffs nicht nothwendig ist, jene doch nur in sehr geringem Maassstabe vor sich geht.

Ueber Kohlenwasserstoffe, welche in dem amerikanischen Petroleum enthalten sind. Hr. Prunier hat seine

Untersuchungen über diesen Gegenstand fortgesetzt. Durch fractionirte Krystallisation konnten Kohlenwasserstoffe isolirt werden, welche bis 95, 96 und 97 pCt. Kohlenstoff enthalten. Sie bilden ein Uebergang zu den verschiedenen Kohlensorten, wie Coaks, Thierkohle u. s. w. Ihre Formel kann eine der folgenden sein:

$(C_4 H_2)$ n	welche	96.00	pCt. C	verlangt
$(C_5 H_2)$ n	-	96.77	-	-
$(C_6 H_2)$ n	-	97.29	-	-
$(C_7 H_2)$ n	-	97.67	-	- ,

in der n immer grösser als 4 ist.

Mittelst chloroformhaltigem Alkohol konnte man einen weissen, seidenglänzenden Körper, welcher in feinen Nadeln krystallisirt, ausziehen. Er schmilzt bei 260°, besitzt eine stark blaue Fluorescenz und ist sehr elektrisch. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und warmem Chloroform, löst er sich in Petroleum, Benzol oder kochender Essigsäure. Die pikrinsauren Salze enthalten mehr oder weniger Pikrinsäure, je nach den Bedingungen des Versuchs; das eine Salz schmilzt bei 185° und liefert 57.01 pCt. Kohlenstoff, das andere schmilzt bei 38.46°.

Ueber das Glycid von Hrn. Hanriot (Seite 384). Das Glycid, das erste Anhydrid des Glycerins, konnte nicht durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Glycerin erhalten werden, sondern durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Monochlorhydrin. Die verschiedenen alkalischen Basen liefern auf diese Weise Glycid, doch wurden die besten Resultate mit Barythydrat erhalten. Das Monochlohydrin wird in Aether gelöst und langsam gepulvertes Barythydrat hinzugegeben; es findet eine heftige Reaction statt. Die Masse wird dann mit absolutem Aether ausgezogen und bleibt alsdann beim Destilliren das Glycid zurück.

Es bildet eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, von süssem Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, von 1.165 sp. Gew. und siedet bei 117°. Eine geringe Menge Glycerin polymerisirt es leicht, es verbindet sich mit Wasser und liefert Glycerin.

Das Glycid kann sich mit verschiedenen verdünnten Säuren verbinden um Aether zu liefern, die denjenigen des Glycerins entsprechen. Auf diese Weise konnte Mononitroglycerin erhalten werden; das Glycid wird langsam in mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure gegossen. Nach dem Erkalten wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Masse mit Aether ausgezogen.

Das Mononitroglycerin bildet eine gelbe, dicke Flüssigkeit, in Wasser und in Alkohol löslich, wenig in Aether und ist nicht destillirbar. Wird es erhitzt, so bilden sich zunächst weisse Nebel, dann verbrennt es spontan, durch Stoss scheint es nicht zu explodiren.

Ueber die Bildung von Anilinschwarz durch Chromate in Gegenwart von chlorsauren Salzen von Hrn. Grawitz (Seite 389). Diese Mittheilung soll als Antwort auf die von Hrn. Witz gelten (Comptes rend. 30. December 1878), in welcher dieser Chemiker angab, dass die Chromverbindungen zur Bildung des Schwarzes nicht nur ungeeignet, sondern dass ihre Gegenwart in den verschiedenen Gemengen für Schwarz sogar schädlich sind.

Nach Hrn. Grawitz soll das Chrom in den verschiedenen Salzen als Chromat und nicht als Sesquioxyd vorhanden sein; um die Reduction der Chromsäure durch organische Körper zu verhindern, wird das Gemenge mittelst Ammoniak alkalisch gemacht.

Zum Beispiel bleibt eine Tinte, welche aus 75 Th. chlorsaurem Kali, 150 Th. Anilinsalz, 1 Th. neutralem, chromsauren Salz und etwas Ammoniak besteht, durchsichtig und farblos, wird aber nach 24 Stunden mit dieser Tinte geschrieben, so wird die Schrift bei 30° schön schwarz.

Da bei Anwendung von Vanadiumsalz auch die Gegenwart von Säuren nothwendig ist, um das Schwarz hervorzurufen, so glaubt Hr. Grawitz, dass die Schwarzbildung auch ohne die Gegenwart der Vanadiumsalze stattfinden würde, da bekanntlich durch Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kali sich Sauerstoffverbindungen des Chlors bilden.

Es ist nicht das chromsaure Salz, welches das Anilin oxydirt und sich bei Gegenwart des Chlorats wieder reoxydirt, sondern es sind die Zersetzungsprodukte der chlorsauren Salze durch die Chromate. Diese Zersetzung findet augenblicklich beim Trocknen auf dem Gewebe statt.

---

218. R. Gerstl, aus London, den 17. April 1879.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 20. März.

E. Frankland und A. Lawrance, „Bleitetraäthyl". Chlorblei wird so lange in Zinkäthyl eingetragen als noch eine Einwirkung stattfindet. Das Produkt wird mit einer grossen Menge Wasser vermischt und in einem Strome von Wasserdampf destillirt. Das Destillat scheidet sich in eine schwere Schichte von Bleitetraäthyl und Wasser. Die Reaction, in der kein Gas frei wird, verläuft in folgenden zwei Stadien:

$$PbCl_2 + 2ZnEt_2 = PbEt_2 + 2ZnEtCl$$

und

$$2PbEt_2 = Pb + PbEt_4.$$

Ammoniak, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Cyan, Stickoxyd und Schwefelwasserstoff üben nicht die geringste Wirkung auf diese Verbindung. Schwefligsäure wird rasch absorbirt und verwandelt die Flüssigkeit in eine weisse, amorphe Masse. Beim Erwärmen dieser letztern auf

100° werden Krystalle abgeschrieben, die nach Trennung von einer flüchtigen Bleiverbindung — durch Behandlung mit starker Salpetersäure, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Alkohol — sich in chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften mit Diäthylschwefligsäure, SO_2Et_2, identisch erwiesen. Der in dieser letztern Destillation verbliebene Rückstand war hauptsächlich äthylschwefligsaures Blei, $PbEt_2S_2O_3$. Aethylschwefligsäure ist natürlich das Wasserstoffsalz der Schwefligsäure, in welchem die Wasserstoffatome durch Aethylgruppen ersetzt sind, oder auch, nach Hrn. Frankland, Propionsäure mit Schwefel an Stelle des Kohlenstoffs, C_2H_5SOHO. Im Produkte der Einwirkung der Schwefligsäure auf Bleitetraäthyl konnte keine organometallische Base, analog der in der entsprechenden Reaction mit Zinnäthyl auftretenden, nachgewiesen werden.

W. Foster, „Notiz über die höhern Oxyde von Eisen, Chrom, Mangan und Wismuth [1])". Beim Erhitzen einer stark alkalischen Lösung von Natronhypobromit mit Ferrocyankali wird die Mischung rasch durch das Entstehen eines eisensauren Salzes dunkelroth. Für die Cyanverbindung kann irgend ein Eisensalz, ja sogar frisch niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat substituirt werden. Die eisensaure Verbindung wurde übrigens nicht isolirt. — Es entstehen die analogen Oxydationsstufen von Chrom, Mangan, u. s. w., wenn diese Metalle an die Stelle des Eisens gesetzt werden, und es wird in diesem Falle auch Sauerstoff entbunden. Dieser letztere Körper wird auch bei der entsprechenden Behandlung von Kobalt-, Nickel- und Kupfersalzen frei.

Hr. Wright bemerkt bezüglich dieser Mittheilung, dass ihm dicht verstöpselte, Bleichkalk enthaltende Flaschen oft explodirt wären. Bei näherer Untersuchung fand sich stets Mangan in solchem Bleichpulver; wahrscheinlich dürfte sich in der eben erwähnten Weise Sauerstoff entwickelt haben. Hr. Kingzett erklärt diese Vermuthung für richtig; er habe die Entwickelung von Sauerstoff bei der Behandlung von Manganoxyd mit Bleichkalk deutlich nachweisen können. Hr. Hartley gab an, dass er beim Versetzen von Kupfervitriollösung mit Hypobromit stets eine Gelbfärbung wahrgenommen habe, dass aber die Lösung mit dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung ganz dunkel erscheine. Die gelbe Substanz dürfte Brodie's Kupferperoxyd sein.

C. F. Cross und A. Higgin, „Zersetzung des Wassers durch gewisse Metalloide". Da die Angaben verschiedener Chemiker — darunter einiger nahmhafteren — über die Einwirkung von Schwefel auf Wasser sich ganz und gar widersprechen, unterwarfen die Verfasser diese Frage erneuerter experimenteller Untersuchung. Wasser, in dem Schwefelblumen suspendirt waren, wurde gekocht und der Dampf in

[1]) Diese Berichte XII, 185.

Bleiacetatlösung geleitet, die nach und nach unter Abscheidung von Sulfid zersetzt ward. Die quantitative Bestimmung dieses Letzteren lässt auf die Reactionsgleichung $2 H_2 O + 3 S = 2 H_2 S + S O_2$ schliessen. Bei Zutritt von Luft wird auch Schwefelsäure gebildet. Die Verfasser nehmen an, dass im Ganzen genommen die Zersetzung durch den Schwefel — wenn die Luft ausgeschlossen ist — unter Verbindung des Metalloides mit dem Wasserstoff sowohl, als auch dem Sauerstoff von Statten geht. Schwefel, der vorher mittelst Permanganates gereinigt worden war, gab gleiches Resultat. Selen und Tellur wirken selbst bei 160° nur ganz unbemerklich auf Wasser ein; amorpher Phosphor ist bei 100° ohne alle Wirkung, bei 160° geht eine sehr kleine Menge in Lösung über. Substitution von Bleiacetatlösung für Wasser lieferte im letzteren Falle freies Metall, Phosphorblei und Bleiphosphat. Kupfervitriol gab metallisches Kupfer, Phosphid und Sulfid, und auch Phosphor- und Schwefelsäure. Kupferchlorid wird bei 160° zu Chlorür reducirt, dann aber in Phosphid übergeführt. Glasiger Phosphor ist ganz und gar wirkungslos auf Wasser, es sei denn, dass Sauerstoff gegenwärtig ist; Metallsalzlösungen (Bleiacetat) hingegen werden auch bei Ausschluss von Sauerstoff reducirt. Brom und Jod, mit viel Wasser erhitzt, lösen sich in geringen Mengen unter Bildung alkalischen Bromides, Bromates, u. s. w. Bleiacetat gibt mit diesen Elementen die Haloidsalze und brom- und jodsaure Verbindungen.

W. J. Sell, „Volumetrische Bestimmung des Chroms". Verfasser benützt die Thatsache, dass Chrom in seinen Salzen mittelst Permanganat in Chromsäure übergeführt werden kann, als Grundlage einer Titrirmethode zur Bestimmung dieses Metalles. Um aber der gleichzeitigen, störenden Abscheidung von Manganperoxyd vorzubeugen, musste er zu einigen Modificationen seine Zuflucht nehmen. Der kochenden, mit Schwefelsäure angesäuerten Chromsalzlösung wird so lange verdünnte Permanganatflüssigkeit zugesetzt als noch die eingetretene violette Färbung verschwindet; sobald diese nach drei Minuten Kochen permanent bleibt, wird der Zusatz von Permanganat eingestellt. Man macht nun die Lösung schwach alkalisch, setzt Alkohol zu und filtrirt vom ausgeschiedenen Manganperoxyd ab. Durch Titriren mit Jod und thioschwefelsaurem (unterschwefligsaurem) Natron wird dann die im Filtrate gelöste Chromsäure bestimmt. Diese Methode soll sich recht wohl zur Bestimmung des Chroms im Chromeisenerz eignen. Das Erz wird mit ungefähr seiner zehnfachen Menge einer aus einem Molekül gut geschmolzenen und gepulverten doppeltschwefelsauren Natrons und zwei Molekülen Fluornatriums bestehenden Mischung etwa eine Viertelstunde lang geröstet, worauf dem Gemenge ein gleiches Gewicht von Natronbisulfat zugesetzt und die Zugabe einer solchen Portion wenn die Masse in vollem Flusse ist, wiederholt

und das Ganze nun rasch abgekühlt wird. Das so gewonnene Material löst sich vollständig in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und das Titriren lässt sich dann in dieser Lösung vornehmen. Die ganze Operation ist in weniger als anderthalb Stunden beendigt.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 3. April.

W. A. Tilden, „Terpin und Terpinol". Die Mutterlauge [1]) der Terpinkrystalle enthält Terpinol und ein Nitrat, oder vielleicht eine Verbindung dieser Beiden, denn nach erschöpfendem Waschen mit Wasser und Destilliren im Dampfstrom giebt das erhaltene gelbe Oel, mit Reductionsmitteln behandelt, Ammoniak, und für sich selbst erhitzt entwickelt es salpetrige Dämpfe. Versuche, die Reaction mittelst Schwefelsäure, Salzsäure, oder Essigsäure, an Stelle der Salpetersäure zu Stande zu bringen, blieben erfolglos. Der Verfasser glaubt, Deville's Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}O$, sei nichts weiter als Terpinol, für das er aus der Dampfdichtbestimmung die gleiche Formel gewinnt. Eine alkoholische Lösung dieser Subsanz löst aus Natriumamalgam ein Atom des Alkalimetalles, und aus der erhaltenen, teigigen Masse kann durch Behandlung mit Wasser das Terpinol zurückgewonnen werden. Einleiten von Salzsäuregas bringt in der Lösung anfänglich eine dunkelviolette Färbung hervor, schliesslich aber verwandelt sich die Flüssigkeit in eine Masse farbloser Krystalle, die bei 48° schmelzen. Mit Schwefelsäure erhitzt, erleidet das Terpinol Entwässerung und es tritt auch eine theilweise Polymerisation des sich ergebenden Kohlenwasserstoffs ein; der polymere Körper ist scheinbar identisch mit Terpilen. Wird aber Terpinol nur ganz allmälig und mit nur sehr verdünnter Schwefelsäure vermengt, so erfolgt weder Erwärmung des Gemisches, noch Abscheidung von Flüssigkeiten, aber auf Zusatz einer drei- bis vierfachen Menge Wasser verwandelt sich die Mischung in wenigen Minuten in eine krystallinische Masse von Terpin, der nur eine geringe Menge von flüssigem Kohlenwasserstoff anhaftet. Im Ganzen genommen glaubt der Verfasser Terpinol als Alkohol und nicht als Keton ansehen zu müssen.

Citronen-, Kajeput- und Korianderöl enthalten Körper, die mit Terpinol entweder ganz identisch, oder doch jedenfalls nur physikalisch verschiedene Modificationen desselben sind.

G. Attwood, „Südamerikanisches Gold". Vor Kurzem ward in der Provinz Guyana in Venezuela eine ausgedehnte Strecke goldführenden Alluvialbodens entdeckt. Klumpen bis zu 25 Unzen Gewicht finden sich innerhalb 3 Fuss Tiefe von der Oberfläche. Die benachbarten Berge sind mit zahlreichen goldhaltigen Quarzadern durchzogen. Die meisten dieser Klumpen haben einen dunkelbraunen, wie

[1]) Diese Berichte XI, 934.

Eisensilicat aussehenden Ueberzug. Mit Salzsäure behandelt, gingen von solch einem Klumpen 0.12 Gräns Kieselsäure, 8.88 Eisenoxyd, 0.15 Kalk und 0.08 Magnesia in Lösung über. Der Klumpen ward hierauf mit Aetznatron und sodann abermals mit Salzsäure behandelt, wobei sich wieder 4.66 Gräns Kieselsäure, 4.60 Eisenoxyd und 0.21 Kalk lösten. Im Gange dieser Wasch- und Lösungsoperationen trennt sich eine ziemliche Menge von Gold in fein vertheiltem Zustande ab, und das zurückbleibende Klümpchen ist mit feinem, matten Goldstaub bedeckt. Der Gehalt des Originalklumpens an Gold war 94.54 pCt.; die Menge in einem Stücke Quarzader betrug nur 87.90 pCt. Aus diesem Verhältnisse glaubt der Verfasser schliessen zu dürfen, dass die Klumpen im Laufe der Zeit anwachsen, dass sich dies durch ein fortgesetzt stattfindendes Anlagern an einen Kern, der die Goldtheilchen aus dem anliegenden Terrain anzuziehen vermag, bewerkstelligt.

W. W. Fisher, „Tetrachlorblei". Bleisuperoxyd löst sich in kräftiger Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich bei Erhitzen unter Entwickelung von Chlor Krystalle von Bleichlorid abscheiden, und die auf Zusatz von Lösungen fixer Alkalien oder ihrer Carbonate braunes Bleisuperoxydhydrat absetzt. Dies letztere Resultat kann auch durch Zugabe von Wasser allein erlangt werden, vorausgesetzt, das beim Lösen des Bleiperoxydes in Salzsäure ein Ueberschuss dieser letztern vermieden wurde. Diese Reactionen wären hinreichend, die Existenz einer aus einem Aequivalent Blei und vier Aequivalenten Chlor bestehenden, in der gelben Flüssigkeit gelösten Verbindung anzunehmen. Wird in eben beschriebener Reaction das Peroxyd durch Bleiglätte ersetzt, so führt es zu demselben Ergebniss. Nach einem andern Verfahren leitet man Chlor in schwache Salzsäure, in der Bleichlorid suspendirt ist; in diesem Falle begleitet Absetzen von Bleiperoxyd die Entstehung der gelben Lösung. Der Verfasser schlägt die Reaction für Titrirzwecke vor, insbesondere wenn Schwefelsäure zu benützen nicht räthlich ist.

C. F. Cross, „Ueber die Lösung von Thonerdehydrat in Ammoniak und ein isomeres Thonerdehydrat". Der Verfasser fand aus quantitativen Versuchen, dass Thonerdehydrat im Momente seines Ausscheidens aus der Lösung eines seiner Salze von Ammoniak etwas gelöst wird, dass Löslichkeit des Hydrates und Stärke der Ammonflüssigkeit in keinerlei bestimmten Verhältnisse zu einander stehen, dass aber Gegenwart von Ammonsalzen diese Löslichkeit sehr beeinträchtigt. Die ammoniakalische Lösung des Thonerdehydrats setzt beim Kochen ein körniges Pulver ab, das in Salzsäure selbst beim Erhitzen schwer löslich ist. Nach dem Calciniren erwies sich dieser Niederschlag als Thonerde Al_2O_3 [1]).

---

[1]) Man sollte meinen, dass sich alle diese Angaben schon im Fresenius finden!

E. J. Mills und J. Campbell, „Studien über Färben“. Notizen über Färben mit Nicholson's Blau. Die Versuche waren jenen ähnlich, die vor einiger Zeit mit Rosanilin[1]) ausgeführt wurden.

R. S. Dale und C. Schorlemmer, „Notiz über die Umwandlung von Aurin in Trimethylpararosanilin“. Dieses Resultat wurde durch Digeriren einer wässerigen Lösung von Methylamin mit Aurin bei 125° erreicht. Auch wurden zwischenliegende, in Alkalien lösliche Körper gewonnen, mit deren näherer Untersuchung die Verfasser eben beschäftigt sind.

Am 4. d. wurde in den ausgedehnten Eisenwerken von Bolckow, Vaughan und Co. zu Middlesborough in Gegenwart einer Anzahl wohlbekannter Eisenindustrieller ein Experiment vollzogen, dessen Ausführung im Grossen die Stahlfabrikation wohl sehr bedeutend beeinflussen wird. Es ist genannten Herren gelungen, das in ihren Hohöfen gewonnene Eisen direct und ohne dass die Kosten höher wären als bei Aufarbeitung des besten Roheisensteins in Stahl überzuführen. Die Bedeutung des Verfahrens wird klarer, wenn man sich erinnert, dass das im umliegenden Districte — Cleveland in der Grafschaft York — gewonnene Erz ein phosphor- und schwefelreiches Thoneisenerz ist. Der Process ist im Wesentlichen der Bessemer'sche mit zwei geringen Modificationen. Die eine ist die Ausfütterung der Innenwand des Converters mit einem basischen Material (Dolomit); die Andere, das Eintragen von etwas Eisenoxyd, nachdem das Blasen etwa fünf Minuten gedauert hat. Das zum obenerwähnten Experimente genommene Roheisen enthielt 1.5 pCt. Phosphor, der erhaltene Stahl 0.2. Mechanisch geprüft, erwies sich derselbe den besten englischen Stahlsorten gleich.

---

219. R. Gerstl, aus London, den 1. Mai.

Aus der Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 17. v. M.

T. E. Torpe, „Heptan von *Pinus sabiana.*“ Vor einigen Jahren[2]) hatte W. Wenzell aus dem Harze dieser in Californien heimischen Fichtenart durch Destillation ein Oel erhalten, das von ihm Abietin benannt wurde. Er fand, dass es ziemlich constant bei 101° destillirt, bei 16.5 ein spec. Gew. von 0.694 hat, in Wasser nahezu unlöslich ist, von Salzsäure und Schwefelsäure gar nicht, von kochender Salpetersäure nur ganz wenig angegriffen wird, und dass mittelst Chlors entsprechende Substitutionskörper abgeleitet werden können. Es brennt mit glänzender, weisser, rauchloser Flamme, besitzt einen starken, an Pommeranzenöl erinnernden Geruch und wirkt kräftig

---

[1]) Diese Berichte XI, 2147.

[2]) Pharmac. Journ. Trans. [3], II, 789.

sinnbetäubend. Hr. Thorpe glaubte aus mehreren Andeutungen schliessen zu dürfen, dass das Oel ein Heptan sei und er fand seine Vermuthung durch die Analyse des gereinigten, bei 98.42° (760 mm) destillirenden Produktes bestätigt; er erhielt 83.85 Kohlenstoff und 16.03 Wasserstoff, die für Heptan, C_7H_{16}, erforderlichen Zahlen sind bezüglich 83.97 und 16.03 Dampfdichte gefunden 49.94, berechnet 50.07; spec. Gew. bei 0° ist 0.70057; Refractionsindex für D 1.3879; Drehvermögen in 200 mm langer Röhre + 6.9.

B. J. Grosjean, „Bestimmung der Weinsäure in geringhaltigen Weinheferückständen." Die Methode ist im Wesentlichen die von Warington vorgeschlagene mittelst Oxalsäure [1]), mit der von Casamajor angegebenen Art von Filtriren (ein Stück Filtrirpapier wird flach auf eine durchlöcherte Platinscheibe oder ein poröses Bimsteinplättchen gelegt), sodann Zusatz von Kalibitartrat um das Niederschlagen zu beschleunigen und einige Aenderungen in der Manipulation. Zeitersparniss soll der Hauptvortheil in diesem Oxalsäureprocess sein.

M. M. P. Muir, „Das Gleichgewicht chemischer Verbindungen beeinflussende Bedingungen." Mehrere Reactionen sind in den allgemeinen Gleichungen

$$1)\quad x\,BiCl_3 + x'HCl + x''H_2O = (x - n)BiOCl + n\,BiCl_3 + [x' + 2(x - n)]HCl + [x'' - (x - n)]H_2O,$$

$$2)\quad x\,CaCl_2 + x'M_2CO_3 = (x - n)CaCO_3 + n\,CaCl_2 + 2(x' - n')MCl + n'M_2CO_3,$$

wo M entweder Kalium oder Natrium ist, zusammengefasst und besprach der Verfasser die Modificationen in der Reaction, die sich ergeben, wenn die Werthe für x, x' u. s. w. variiren.

Derselbe, „Einwirkung wässeriger Salzsäure auf Wismuthoxyd." Dieses Oxyd löst sich in wässeriger Salzsäure bis ein Sättigungspunkt eintritt, bei dem das gelöste Oxyd sich als Oxydulchlorid, BiOCl, aus der Lösung ausscheidet und auch das weiterzugesetzte Oxyd in diese Verbindung überführt wird. Die Reaction verläuft wohl nach der Gleichung:

$$Bi_2O_3 + 2HCl + nH_2O = 2BiOCl + (n + 1)H_2O.$$

J. B. Hannay, „Notiz über thermale Dissociation". Bei einer frühern Gelegenheit hatte der Verfasser nachgewiesen, dass die thermale Dissociation eines hydrirten Salzes leicht beobachtet werden kann, und hat er seither diese Untersuchung auf solche Doppelsalze ausgedehnt, die aus Componenten bestehen, deren Verhalten im freien Zustande bekannt ist. Die Salze waren Magnesiumzinksulfat mit 14 Molekülen Wasser, Magnesiumeisensulfat und Magnesiumkupfersulfat, und das gewonnene allgemeine Resultat ist: Wenn zwei hydrirte Salze sich zu einem die normale Menge Wasser enthaltenden Doppelsalze vereini-

---

[1]) Chem. Soc. Journ. XIII, (1875), 978.

gen, so consumiren dieselben eine Hälfte der Affinität des wasserfreien Salzes gegen sein Krystallwasser, und es wird so der Beweis geliefert, dass die Bildung von Doppelsalzen jener von chemischen Verbindungen im Allgemeinen ganz analog ist.

J. Watson Smith, „Vorläufige Notiz über einige Verbindungen von Naphtalin und Benzol mit Trichlorantimon". Bei Gelegenheit des Erhitzens einer Mischung von Trichlorantimon und Naphtalin in einer rothglühenden Röhre war zufälliger Weise etwas Wasser in diese gerathen. Beim Entleeren der Röhre fanden sich weisse, nadelformige Krystalle vor, die Antimon und Kohlenstoff, aber kein Chlor enthielten. Auf Platinblech in Rothgluth schmelzen die Nadeln, verbrennen und verschwinden endlich. Der Verfasser hält diese Verbindung für Trimethylstibin oder Naphtyloxystibin. Schmelzen einer Mischung von Naphtalin und Trichlorantimon giebt beim Abkühlen klinorhombische Krystalle, die aus Petroleumäther unverändert auskrystallisiren. Der Verfasser hält es für wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Antimonkaliumamalgam auf Brombenzol oder Bromnaphtalin bei hohen Temperaturen sich bezüglich Triphenylstibin und Trinaphtylstibin bilden würden.

E. J. Mills und J. W. Pratt, „Einwirkung von Oxyden auf Salze". Im Anschluss an frühere Arbeiten haben die Verfasser das Verhalten von kohlensaurem Kali gegen die Oxyde des Aluminiums, Eisens und Zinns bei 735° untersucht.

---

220. G. Wagner, aus St. Petersburg, d. 8./20. April 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 1./13. März 1879.

Hr. P. Latschinoff verliest eine „die Oxydation der Cholsäure" betreffende Notiz um sein Prioritätsrecht in dieser Untersuchung gegenüber Dextrein zu wahren. Er hebt hervor, dass er bereits ungefähr 3 Jahre lang in dem Studium der Produkte, welche unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat aus Cholsäure entstehen (vergleiche diese Berichte X, 2059) begriffen ist. Obwohl er gegenwärtig noch keine entscheidenden Resultate erlangt hat, hält er doch die Entstehung einer Säure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{35}O_{15}$, welche Dextrein unter dem Eiflusse desselben Oxydationsmittels erhalten haben will, für sehr zweifelhaft, da seines Wissens das Molekül der Cholsäure bei der Oxydation zersplittert wird. Die Hauptmenge des Reactionsprodukts besteht aus Essig-, Kohlen- und Oxalsäure. Buttersäure wird nicht gebildet, obwohl ihr Geruch wahrnehmbar ist. Ausser diesen Säuren entstehen noch kohlenstoffreichere, deren Zusammensetzung,

wie aus den bisher erlangten, freilich noch lückenhaften Thatsachen geschlossen werden kann, durch folgende Formeln ausdrückbar ist:

$$C_{10}H_{14}O_2,\ C_{10}H_{14}O_5,\ C_{10}H_{14}O_6,\ (C_{10}H_{14}O_2)_2 + H_2O,$$
$$(C_{10}H_{14}O_5)_2 + H_2O \text{ und } (C_{10}H_{14}O_6)_2 + H_2O.$$

In der Abhandlung des Hrn. A. Adrianowsky „über Einwirkung des Essigsäure- und Schwefligsäureanhydrids auf Aluminiumchlorid“ ist eine eingehendere Beschreibung der Verbindung $AlCl_3SO_2$, welche aus Schwefligsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entsteht, enthalten. Die in Rede stehende Verbindung ist ein sehr dickflüssiges, schwach röthlich gefärbtes Liquidum, welches bei — 10° zu einer glasartigen Masse erstarrt. Beim Erwärmen in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade erlangt sie die Consistenz des wasserfreien Glycerins, während beim Erhitzen in einer Retorte Zersetzung stattfindet. Als Zersetzungsprodukte treten hauptsächlich Aluminiumchlorid, Schwefligsäureanhydrid und in geringer Menge Chlorschwefel neben Aluminiumsulfat auf. Wasser greift $AlCl_2SO_2Cl$ energisch unter Schwefligsäureanhydridentwickelung an. Mit Benzol reagirt die Verbindung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und scheidet dabei Salzsäure ab. Viel energischer verläuft die Reaction in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Nach dem Behandeln des Reactionsprodukts mit Wasser und hernach mit Salzsäure wird benzolschweflige Säure $(C_6H_5 . SO_2H)$ erhalten. Nachstehende Gleichungen versinnlichen die Reaction:

$$AlCl_2SO_2Cl + C_6H_6 = HCl + AlCl_2 . SO_2 . C_6H_5,$$
$$AlCl_2 . SO_2 . C_6H_5 + 2H_2O = Al(OH)_2SO_2 . C_6H_5 + 2HCl,$$
$$Al(OH)_2SO_2 . C_6H_5 + 6HCl = Al_2Cl_6 + 2C_6H_5 . SO_2H + 6H_2O.$$

In der Notiz „Zur Interpretation der in Gegenwart von Aluminiumchlorid verlaufenden Reactionen“ giebt Hr. Gustavson, gestützt auf die soeben besprochene Abhandlung des Hrn. Adrianowsky, eine Erklärung der von Friedel und Crafts studirten Reactionen zwischen Säureanhydriden, Benzol und Aluminiumchlorid. Nach seiner Meinung besteht die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Einwirkung des Säureanhydrids auf Benzol theils darin, dass es sich mit Benzol zu $Al_2Cl_6 . 6C_6H_6$ verbindet, theils in der Umwandlung der Säureanhydride in Chlorverbindungen, welche auf $Al_2Cl_6 . 6C_6H_6$ unter Salzsäureentwickelung einwirken. Zum Schlusse bemerkt er, dass die von Adrianowsky erlangten Resultate ihm Anlass zu einer eingehenderen Untersuchung des Verhaltens verschiedener Säureanhydride zum Aluminiumchlorid geben.

Hr. Lagermark beschreibt in einer vorläufigen Notiz die „Synthese der Tetrolsäure“. Wird gewöhnliches, aus Brompropylen hergestelltes, trockenes Allylen in abgekühlten Aether eingeleitet, so absorbirt der letztere eine beträchtliche Menge des Gases. Natrium reagirt mit dieser Lösung unter Wasserstoffentwickelung und Bildung

von Allylennatrium C_3H_3Na, welches in Aether unlöslich ist und in der Form eines weissen, krystallinischen Pulvers niederfällt. Kohlensäure wirkt auf Allylennatrium sehr energisch ein, so dass selbst in gut abgekühltem Gefässe Verharzung oder gar Verkohlung eintritt, wenn der Kohlensäurestrom nicht mässig genug ist. Wird hingegen die Kohlensäure in einem langsamen Strome zu dem Pulver hinzugeführt, so entsteht das Natriumsalz $C_4H_3O_2Na$. Die freie Säure, welche der Autor wegen ihrer Identität mit der von Geuther aus Monochlorcrotonsäure hergestellten, Tetrolsäure nennt, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Täfelchen, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, zerfliesst nicht an der Luft, wohl aber unter einer Glocke, deren Wände mit Wasser benetzt sind, schmilzt bei 76° (nach Geuther bei 76.5°) und destillirt, sich dabei scheinbar zum Theil zersetzend, bei 197 — 205°. Die Säure ist geruchlos, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und addirt Brom. Das Additionsprodukt ist flüssig, wandelt sich aber unter Bromwasserstoffentwickelung in eine feste, krystallinische Substanz um. Fast alle Salze der Tetrolsäure sind löslich. Die Lösung des Natriumsalzes liefert unlösliche Niederschläge nur mit Quecksilberchlorid und Kupfervitriollösung, der etwas Ammoniak beigegeben war (?). Selbst das Silbersalz ist löslich und leicht reducirbar. Das Goldsalz ist gleichfalls leicht reducirbar. Quecksilberoxydulnitrat giebt einen weissen Niederschlag, welcher unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen Quecksilber ausscheidet. Ein Versuch, die Dampfdichte der Säure in dem Hofmann'schen Apparate im Benzoëätherdampfe zu bestimmen, lehrte, dass die Säure sich dabei vollständig in Allylen und Kohlensäure spaltet.

Die HH. Lagermark und Eltekoff beschreiben die „Synthese einer Säure von der Zusammensetzung $C_6C_{10}O_2$". Das aus Isopropylacetylen entstehende Valerylen reagirt mit Natrium ohne Wasserstoffentwickelung. Zersetzt man die entstehende Natriumverbindung durch Wasser, so wird ein Produkt erhalten, das von Schwefelsäure nur zum Theil absorbirt wird. Der rückständige Theil verband sich bei circa 40° mit Bromwasserstoff zu einem Bromür, welches zwischen 113 — 116° überging und dessen Dampfdichte der Formel $C_5H_{11}Br$ entsprach. Als die einfachste und wahrscheinlichste Interpretation dieser Beobachtungen erscheint nach der Meinung der Autoren die Annahme, dass bei Einwirkung des Natriums auf Valerylen neben der Natriumverbindung des Isopropylacetylens diejenige des Isopropylacetylens, wie nachstehende Gleichung es darthut, entsteht:

$$2[(CH_3)_2 . CH . C \equiv CH] + Na_2 = (CH_3)_2CH . C \equiv CNa$$
$$+ (CH_3)_2CH . CH = CHNa.$$

Diese Auffassungsweise steht auch im Einklange mit dem Umstande, dass bei Behandlung der fraglichen Natriumverbindungen mit Kohlensäure und nachheriger Zersetzung der entstandenen Natrium-

salze mit Schwefelsäure zwei Säuren entstehen. Das saure, ölartige Produkt ging nämlich bei der ersten Destillation bei 207—209° über, während in der Retorte eine harzartige Masse in beträchtlicher Menge zurückblieb. Bei wiederholten Destillationen blieb in den Destillirgefässen immer ein harzartiger Rückstand zurück, während der Siedepunkt des Destillats stieg, so dass die Säure zuletzt bei 213—215° überdestillirte. Letztere ist ein dickflüssiges, wenig in Wasser lösliches und mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges Liquidum. Ihr Geruch erinnert an Buttersäure; sie ist specifisch schwerer als Wasser und bildet mit den meisten Metallen, so auch mit Silber, leicht lösliche Salze, von denen das Zink-, Calcium- und Ammoniumsalz gut krystallisiren. Die Salze der edlen Metalle geben das Metall leicht ab. Die Säure addirt 1 Molekül Brom; das Additionsprodukt ist allem Anscheine nach mit der Säure, welche Fittig und Mielck (diese Berichte VII, 649) beim Behandeln der Brenzterebinsäure mit Brom erhalten haben, identisch. Mit Bromwasserstoff verbindet sich die Säure gleichfalls und liefert dabei eine Verbindung, welche in schönen, vierseitigen Prismen von dem Schmelzpunkt 85—86° krystallisirt, von Wasser gar nicht, von schwachem Weingeist in der Wärme und leicht von absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff aufgenommen wird. Mit Wasserdämpfen ist sie sehr leicht flüchtig; mit Silber liefert sie ein weisses, unlösliches Salz, welches unter dem Einflusse des Lichts sich zersetzt. Die Analyse lehrte, dass die fragliche Bromwasserstoffverbindung die Zusammensetzung der Monobromcapronsäure hat. Die aus der Natriumverbindung abgeschiedene Säure ist also der Brenzterebinsäure sehr ähnlich und unterscheidet sich von der letzteren nur durch ihren etwas höheren Siedepunkt, durch ihre schwere Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, besonders aber hinsichtlich ihres Verhaltens zu Bromwasserstoff. Wird das saure, aus der Natriumverbindung entstehende Produkt von Anfang an, ohne vorhergehende Destillation mit Bromwasserstoff behandelt, so geht ein Theil desselben in Lösung über, während ein anderer ungelöst bleibt und erstarrt. Dies letztere feste, krystallinische Produkt ist identisch mit der oben beschriebenen Monobromcapronsäure. Die aus der Bromwasserstofflösung durch Wasser abgeschiedene Säure ist ein farbloses, syrupartiges Liquidum, welches in Wasser unlöslich ist, bei der Destillation sich zersetzt und die Zusammensetzung $C_6H_9Br_2OOH$ hat. Die Entstehung einer so zusammengesetzten Säure weist darauf hin, dass aus den Natriumverbindungen neben der Säure $C_6H_{10}O_2$ noch eine andere, mit der Sorbinsäure isomere entsteht. Die Untersuchung wird fortgesetzt

Hr. Setschenoff theilt „über diejenigen Blutbestandtheile, welche die Kohlensäure absorbiren", mit. Aus seinen Experimenten gehe, wie er angiebt, hervor, dass als solche gewisse, salzartige Verbindungen

der Globuline mit Alkalien angesehen werden müssen. Dabei soll die Kohlensäure diese salzartigen Verbindungen nicht nur unter Carbonatbildung zersetzen, sondern auch auf die Globuline selbst einwirken, und dadurch den letzteren saure Eigenschaften ertheilen.

Hr. N. Beketoff giebt eine vorläufige Mittheilung „über Bestimmung der Hydratationswärme des wasserfreien Natriumoxyds, über das Verhalten des Natriums zum Natriumhydroxyd und des Wasserstoffs zu dem wasserfreien Natriumoxyd". Der Autor hat beobachtet, dass Natrium auf Natriumhydroxyd bei Rothglühhitze nicht einwirkt. Wasserfreies Natriumoxyd (dargestellt durch Verbrennung des Natriums in einem Gemisch von Sauerstoff und Luft und um dem Auftreten von Natriumhyperoxyd vorzubeugen darauffolgendes, anhaltendes Glühen des Verbrennungsobjectes mit überschüssigem Natrium) wirkt auf Wasser sehr energisch ein, so dass bei der Reaction $Na_2O + H_2O + aq = 55-56$ Cal. Wärme frei werden. Da die Wärme, welche bei der Verbindung des Natriumhydroxyds mit Wasser entbunden wird, nach Berthelot = 19.5 (für 2 Moleküle) ist, so ist die bei der Verbindung von $Na_2O + H_2O$ freiwerdende Wärme $= 55 - 19.5 = 35.5$. Nun werden aber nach Thomsen bei der Verbindung $Na_2 + O + aq = 155.2$ Cal. Wärme frei und folglich ist die bei der Verbindung $Na_2 + O$ freiwerdende Wärme $= 155.2 - 55 = 100.2$, oder auf je ein Natriumatom $= 50.1$. Ist die Oxydationswärme des Natriums und die Wärme der Verbindung des Oxyds mit dem ersten Wassermolekül (35.5, oder für 1 Hydroxydmolekül

$$\frac{Na_2O + H_2O}{2} = 17.75)$$

bekannt, so lässt sich berechnen, dass die Reaction $NaOH + Na = Na_2O + H$ unter Wärmeabsorption vor sich gehen muss. Diese Reaction lässt sich nämlich thermochemisch in folgender Weise ausdrücken, $+ 50.1 - (34.5 + 17.75) = -2.15$. Ist dies aber richtig, so muss die umgekehrte Reaction $Na_2O + H = NaOH + Na$ unter Wärmeentwickelung vor sich gehen. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung bestätigt: Natriumoxyd wird durch Wasserstoff leicht in Natriumhydroxyd und Natrium zersetzt.

In einer vorläufigen Notiz „über einige Derivate des linksdrehenden Terpens aus französischem Terpentinöl" theilt Hr. Flawitzky mit, dass es ihm gelungen sei, aus käuflichem französischen, Terpentinöl ein Terpen von grösserem Drehvermögen ($[\alpha]_D = -43.4^0$), als das Terebenten von Riban ($[\alpha]_D = -40.3^0$) abzuscheiden. Wird dieses Terpen oder seine Lösung in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, oder wasserfreiem Aether mit Salzsäure gesättigt, so entsteht die feste Verbindung $C_{10}H_{16}HCl$, während die weingeistige Lösung $C_{10}H_{16}2HCl$ giebt. Zieht man aber in Betracht, dass starke Säuren, wie Salpetersäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol Terpinhydrat, welches

mit Chlorwasserstoff bekanntlich $C_{10}H_{16}2HCl$ giebt, liefern und dass $C_{10}H_{16}HCl$ unfähig ist, Salzsäure zu addiren, so lässt sich der Schluss ziehen, dass $C_{10}H_{16}2HCl$ beim Sättigen der weingeistigen Terpenlösung mit Salzsäure nicht direct, sondern vermittelst einer stufenweisen Hydratation, bei welcher Atomumlagerungen stattfinden, entsteht. Hr. Flawitzky macht diese Mittheilung in der Absicht, sich das Recht des weiteren Studiums der Entstehungsbedingungen des festen $C_{10}H_{16}HCl$, des $C_{10}H_{16}2HCl$ und des sogenannten flüssigen $C_{10}H_{16}HCl$, an dessen Existenz er zweifelt, zu wahren.

Die zweite Mittheilung des Hrn. Flawitzky, gleichfalls eine vorläufige, bespricht „die Zusammensetzung des Terpinols". Seine Versuche haben ergeben, dass das sogenannte Terpinol, welches aus Terpinhydrat durch Wasserverlust entsteht, ein Gemenge von $3C_{10}H_{16} + C_{10}H_{18}O$ ist. Dafür spricht die Analyse, welche 84.95 pCt. Kohlenstoff und 11.91 pCt. Wasserstoff ergab, und die Uebereinstimmung der nach dieser Formel berechneten Dampfdichte (4.878) mit der gefundenen (4.944). Der Autor bemüht sich $C_{10}H_{18}O$, welches er nun mit dem Namen „Terpinol" bezeichnet, zu isoliren oder Bedingungen, bei welchen diese Verbindung allein entstehen würde, aufzufinden.

Hr. Goldstein verliest eine Abhandlung „über eine Methode die Siedepunkte normaler Aethane zu berechnen", welche eine Ergänzung der publicirten ist. Bei der Betrachtung der Formel

$$R = \frac{380}{n(n+1)} + 19,$$

welche die Siedepunktsdifferenzen zweier benachbarten, normalen Aethane vorstellt, ist leicht zu ersehen, dass ihr ein bequemer wörtlicher Ausdruck gegeben werden kann und dass R sehr regelmässig unter dem Einflusse von n, d. h. der Anzahl Kohlenatome, welche in dem Molekül der in Rede stehenden Kohlenwasserstoffe enthalten sind, sich ändert. Giebt man nämlich n verschiedene Bedeutung, so wird

$$R' \text{ zwischen } CH_4 \text{ und } C_2H_6 = \frac{380}{1.\,2.} + 19$$

$$R'' \text{ zwischen } C_2H_6 \text{ und } C_3H_8 = \frac{380}{2.\,3.} + 19$$

$$R^x \text{ zwischen } C_KH_{2K+2} \text{ und } C_{K+1}H_{2(K+1)+2} = \frac{380}{K(K+1)} + 19,$$

d. h. die Siedepunktsdifferenz zweier benachbarter Aethane ist gleich 19 + einem Bruch, dessen Zähler eine constante Grösse ist, während der Nenner das Produkt der Zahlen der in den benachbarten Aethanen, deren Siedepunktsdifferenz gesucht wird, enthaltenen Kohlenatome repräsentirt. Da das Auffinden der Siedepunkte vermittelst der Addition der einzelnen Differenzen unbequem erscheint, so hat Hr. Goldstein sich bemüht, eine allgemeine Formel aufzufinden.

Um die Siedetemperatur eines gewissen Gliedes K der in Rede stehenden, homologen Reihe aufzufinden, muss Folgendes in Betracht gezogen werden. Zwischen dem ersten und dem Gliede K sind K—1 Glieder vorhanden. Addiren wir den Siedepunkt des ersten Gliedes zu den Siedepunktsdifferenzen zwischen dem ersten und zweiten, zweiten und dritten u. s. w. Gliede, so gelangen wir zu der gesuchten Siedetemperatur des Gliedes K. Die Zahl der Siedepunktsdifferenzen ist augenscheinlich = K—1 und die Reihenfolge der einzelnen Differenzen die nachstehende:

$$\frac{380}{n(n+1)} + 19 + \frac{380}{(n+1)(n+2)} + 19 \ldots + \frac{380}{(n+K-2)(n+K-1)} + 19.$$

Setzen wir statt 380 C ein und bezeichnen die gesuchte Temperatur mit x und den Siedepunkt des ersten Gliedes mit t, so wird

$$x = t + \frac{C}{n(n+1)} + \frac{C}{(n+1)(n+2)} + \frac{C}{(n+2)(n+3)} \cdots \frac{C}{(n+K-2)(n+K-1)} + (n+K-2)\,19,$$

oder

$$x = t + \frac{(K-1)\,C}{n(n+K-1)} + (n+K-2)\,19.$$

Da aber n = 1 ist, so wird diese letztere Formel zu

$$x = t + \frac{(K-1)\,C}{K} + (K-1)\,19,$$

vermittelst der die Siedetemperatur eines jeden normalen Aethans leicht berechnet werden kann.

Alle diese Abhandlungen sind in der 4. Lieferung des Journals der russischen physico-chemischen Gesellschaft enthalten.

---

221. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Emil Meyer in Coepenick. Verfahren zur Darstellung von reinem Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd. (D. P. No. 5061, v. 19. Oct. 1878.) Aus einer Lösung von Potasche und Soda fällt in der Hitze bei einer Concentration von 1.6 Volumgewicht alle Soda aus. Die in der Hitze davon getrennte Lösung erstarrt beim Erkalten zu dem Hydrat $K_2CO_3 + 2H_2O$. Waren Chlorverbindungen zugegen, so ist die Potasche nicht ganz frei davon. Es ist zwar bekannt, dass aus dem Gemisch von Soda und Potasche das erstere Salz sich zunächst ausscheidet (Kuhlmann hat schon im Jahre 1862 so gearbeitet, er giebt das Volumgewicht zu 1.54 an), aber nach E. Meyer soll diese Abscheidung bisher nie vollständig gewesen sein.

Bei Gegenwart von Schwefelkalium, Hyposulfit oder Aetzalkali wird auch bei 1.6 Volumgewicht nicht alle Soda abgeschieden. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Potasche aus Melassekohle. Die in dieser enthaltenen Schwefelverbindungen müssen aber erst durch Calciniren in Sulfat übergeführt werden und letzteres Salz nach dem Wiederauflösen als das schwerer lösliche zuerst abgeschieden werden.

Wird Lauge von Leblanc-Potasche, welche immer grosse Mengen von Aetzkali enthält, bis auf 1.47 bis 1.56 Volumgewicht eingedampft, so scheidet sich reines Kalicarbonat beim Abkühlen in grossen Krystallen ab und alle Natriumverbindungen, Chloride und Aetzkali bleiben zurück. (Die Schwerlöslichkeit der Potasche in Kaliumhydrat findet sich in Gmelin's Handbuch angegeben.)

Beim Eindampfen der rückständigen Lauge auf 1.5 bis 1.54 Volumgewicht scheidet sich alles Carbonat in der Siedehitze aus. Beim Erkalten der nun bleibenden Lauge krystallisirt die Verbindung KHO, H_2O in grossen Blättern aus und wird ganz rein gewonnen, wenn man bei 40 bis 60° die noch nicht erstarrte Flüssigkeit von den Krystallen abgiesst. Chlor- und Schwefelverbindungen bleiben in der Mutterlauge, ebenso ein etwa vorhandener Natriumgehalt.

R. Grüneberg in Alt-Damm bei Stettin. Verfahren zur Darstellung von Kaliumsulfat aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat. (D. P. No. 4933, v. 19. April 1878.) Während bisher bei der Aufeinanderwirkung von Chlorkalium und Magnesiumsulfat (Kieserit) mit Leichtigkeit etwa die Hälfte des entstandenen Kaliumsulfats gewonnen wurde, bot die Gewinnung des in Lösung gebliebenen Restes, zunächst als Schoenit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6H_2O$), grosse Schwierigkeiten. Diese will Hr. Grüneberg besiegt haben. Er operirt folgendermaassen.

1) Durch Einwirkung concentrirter Lösungen von Magnesiumsulfat auf Chlorkalium wird Schoenit gebildet.

2) Dieses Salz wird durch mehrere auf einander folgende Macerationen mit immer neuen Mengen (kalter) Chlorkaliumlösung in Kaliumsulfat umgewandelt.

3) Die dabei erhaltenen Mutterlaugen werden soweit eingedampft, bis beim Erkalten Carnallit auskrystallisirt.

4) Während der Verdampfung scheiden sich in der Siedehitze Chlorkalium und Kieserit aus. Diese Salze werden mit Lauge, die zum Maceriren des Schoenits gedient hat, gewaschen. Es ergiebt sich ein Salzgemenge von Schoenit und Chlorkalium. Von letzterem Salz bleibt auch noch in der Lauge gelöst.

5) Das Salzgemenge wird durch Behandlung mit Magnesiumsulfat wieder in Schoenit umgewandelt, während Chlormagnesium gelöst bleibt.

H. Grüneberg in Köln stellt nach dem D. P. No. 5607, v. 19. Nov. 1878 den Schoenit nicht aus Chlorkalium, sondern aus

Carnallit ($KCl, MgCl_2 + 6H_2O$) dar, indem er dieses Salz in festem Zustande mit Magnesiumsulfat bezw. Kieserit mischt und unter geringer Befeuchtung mit Wasser oder Kalium- oder Magnesiumsalz-haltiger Lauge zermahlt. Wenn die Masse einen dünnen Brei bildet, hat die Zersetzung begonnen. Nach deren Vollendung wird dasselbe in einen Filtrirapparat gebracht. Die abfiltrirte Chlormagnesiumlauge ist nahezu frei von Kaliumsalzen. Der zurückbleibende Schoenit wird mit wenig Wasser nachgewaschen. Dies Verfahren vermeidet die Lösung der Rohstoffe und damit die Entstehung vieler und dünner Laugen, deren Verarbeitung bisher die meisten Kosten verursachte.

R. Messel in Silvertown und W. Majers in Schlebusch haben ein Engl. P. (No. 1201 v. 26. März 1878) auf ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuremonohydrat erhalten, welches darin besteht, dass sie einmal die Verbrennungsprodukte von Pyriten durch concentrirte Schwefelsäure leiten, um darin enthaltenes Schwefelsäureanhydrid fortzunehmen, oder die genannten Gase zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid benutzten (nach der Cl. Winkler'schen Methode) und dieses in Vitriolöl leiten.

C. A. I. Meissner in Schöningen macht das *Blanc fixe* dadurch als Oelfarbe besser verwendbar, dass er das gefällte Bariumsulfat trocknet, glüht und in kaltem Wasser abschreckt. (D. P. No. 4626 vom 8. März 1878.)

Corn. Thom. Tomkins in New-York behandelt natürlichen, gebrannten Gyps mit der 7fachen Menge Wasser, welches ½ Stunden lang tüchtig umgerührt wird. Es tritt dann kein Binden ein, sondern der Gyps bildet nadelförmige Krystalle, die als Papierzusatz und zum Beschweren von Baumwollstoffen besonders geeignet sein sollen. (Engl. P. No. 1874 v. 9. Mai 1878.)

Eine „feste Waschlauge" stellen Cerf Meier Levi und Gust. Alexander in Paris her durch Mischen von 100 Soda, 10 Colophonium oder Harz, 50 Wasserglas und 12 Schleim von Isländischem Moos oder dergl. und Formen dieser Mischung in Blöcke. Bei der Anwendung wird entweder noch etwas Kalkmilch zugesetzt oder für zarte Gegenstände Seifenextract. (Engl. P. No. 1899 v. 11. Mai.)

A. M. Gobin in Lyon. Künstlicher Asphalt. (Engl. P. No. 1865 v. 9. Mai 1878). Derselbe besteht aus weichem Bitumen aus Schiefer 15 Th., Theerpech 45 Th., Kokspulver 10 Th., Kalksteinpulver 130 Th., feinem Sand 160 Th.

Th. S. Huntley und R. W. Kessel in Cardiff stellen einen plastischen, angeblich wasserdichten Explosivstoff durch Vermischen von etwa 75 Nitroglycerin mit 25 gebranntem Gyps her. (Engl. P. No. 1919 v. 14. Mai 1878.)

Otto Zwietusch in Milwaukee hat einen automatischen Kohlensäure-Entwickelungsapparat construirt, welcher be-

sonders als Bierdruckapparat dienen und die bei Anwendung des letzteren auf das Bier drückende comprimirte Luft durch Kohlensäure ersetzen soll. Der Apparat besteht aus einer mit Säure gefüllten Flasche, in welche ein Marmor haltender Korb hängt. Dieser ist mittelst eines trichterförmig gestalteten Gummideckels an jener befestigt. Die Kohlensäure passirt eine mit Natriumbicarbonat gefüllte Waschflasche und tritt in das Fass. Wird dieselbe hier nicht mehr verbraucht, so hebt der Gasdruck den Gummideckel empor und damit den Korb aus der Säure heraus. Beim Nachlassen des Druckes senkt dieser sich wieder in die Säure und die Kohlensäureentwickelung beginnt von neuem. Um der Kohlensäure den nöthigen Druck zu ertheilen, drückt auf den Korb ein mit einem Laufgewicht versehener Hebel. Zwischen Fass und Waschflasche ist ein Ventil eingeschaltet, welches gestattet, die Kohlensäure abzustellen und Luft einzulassen. (D. P. No. 4931, v. 17. März 1878.)

Ad. Steinbrück in Halle stellt Stickstoffgas für Inhalationszwecke her, indem er die Luft in glühenden mit Eisenspähnen gefüllten Retorten ihres Sauerstoffs beraubt und das austretende Gas, nachdem es mit Aetzkalilösung gewaschen, in Gasbehälter auffängt, von wo es in das Inhalationscabinet geleitet wird. Die Apparate bieten ebenso wenig Bemerkenswerthes als das Verfahren. Die Luft wird zweckmässig durch einen Ventilator in Bewegung gesetzt. (D. P. No. 4472, v. 13. Juli 1878.)

Bei der fractionirten Destillation von Flüssigkeiten, deren Siedepunkt stetig steigt, mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf, hat dieser meistens eine höhere oder niedrigere Temperatur als die Dämpfe der destillirenden Flüssigkeiten, wodurch Zersetzungen der letztern hervorgerufen werden. Um dem Wasserdampf stets die Temperatur des jeweiligen Siedepunkts der destillirenden Flüssigkeit zu ertheilen, erhitzt Ludw. Ramdohr in Halle den Dampf innerhalb des Destillirgefässes, indem er den Dampfüberhitzer in die destillirende Flüssigkeit legt. (D. P. No. 9319, v. 28. Juli 1878).

E. Schrader und O. Dumcke in Königsberg haben ein Patent auf ein Verfahren und einen Apparat zum Schmelzen von Bernstein erhalten. (D. P. No. 4679, v. 29. Juni 1878.) Jenes besteht in der Anwendung von Terpentincolophonium, von welchem 9 bis 10 pCt. dem Bernstein zugesetzt werden, um als Flussmittel zu dienen und die Schmelztemperatur längere Zeit constant zu erhalten. Der Apparat wird von einem Kessel mit geneigtem Boden und mit Rührwerk versehen, gebildet, in welchem das Schmelzen mittelst überhitzten Wasserdampfs ausgeführt wird.

John Wesley Hyatt in Newark, der Erfinder des Celluloids, hat ein Engl. P. (No. 1626, vom 23. April 1878) auf einen neuen „kieseligen Stoff" erhalten, den er darstellt, indem er gepulverte

Knochen, Horn, Elfenbein oder irgend eine Eiweiss oder Leim enthaltende Substanz mit Wasserglas zu einem Brei anmacht. Derselbe wird zu Platten ausgewalzt oder in Formen gebracht, die Platten können dann getrocknet und darauf gepulvert unter Anwendung von Wärme geformt werden. — Die geformten Gegenstände werden auch mit einer Chlorcalciumlösung von 15° B. durchtränkt, oder die ebenso behandelten Platten werden zerkleinert und wiederum mit Wasserglas verbunden. Die mechanischen Vorrichtungen sind ausführlich beschrieben.

Die Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin hat ihr Patent auf die Darstellung von Farbstoffen aus Benzotrichlorid und aromatischen Monaminen und Phenolen (vergl. S. 396, Band XII der Ber.) auch auf die Anwendung der gechlorten Benzotrichloride ausgedehnt. D. P. No. 4988, v. 6. Juni 1878. (Das Patent ist wohl nur zur Abwehr etwaiger Patentverletzungs-Gelüste genommen worden.)

Edw. Tust von der Firma Bayer & Co. in Barmen hat ein Engl. P. No. 1976, v. 16. Mai 1878 (nur mit vorläufigem Schutz) erhalten, dass sich auf die Darstellung von Farbstoffen aus Benzodichlorid $C_6H_5 . CHCl_2$ und aromatischen Aminen und Phenolen bezieht. Anstatt Chlorzink hinzuzufügen wird Kupferchlorür angewendet.

C. A. Sanceau in Verviers behandelt stickstoffhaltige Thierstoffe, Wolle, Seide, Haare u. s. w. mit Dampf unter Druck um durch Verdampfen der erhaltenen Lösung eine Schlichte oder Leim zu erhalten. Der Rückstand wird noch einmal mit Wasser ausgekocht um alle gelatinösen Stoffe zu entfernen. Es bleibt dann, wenn man mit Pflanzenfasern gemischte Gewebe behandelt hat, Cellulose übrig, die zu Papier verarbeitet wird. Anstatt zu Klebstoff können die stickstoffhaltigen Materien auch als Dünger dienen oder auf Blutlaugensalz verarbeitet werden. (Engl. P. No. 1856, v. 8. Mai 1878.) (Die Behandlung von mit Pflanzenfasern gemischten Thierstoffen mit Dampf unter Druck, schwachen Säuren oder schwachen Alkalien — Kalkwasser, vergl. S. 1952, Bd. IX der Berichte — bietet durchaus nichts neues dar Ref.)

Aug. Collingridge in London und R. F. Lecerf in Gravesend benutzen die Destillationsprodukte von Aufgüssen von Thee, Mate und dergl. zur Herstellung von allerlei Getränken. (Engl. P. No. 1573, v. 18. April 1878.

W. March Jackson in Providence, Rhode-Island, hat eine Neuerung an Gasbrennern angebracht, welche darin besteht, dass das unten in die Röhre eintretende Gas in eine den obern Theil des Brenners bildende Verbreiterung, „Retorte“ gelangt, welche von der Flamme umspült wird. Das hier erhitzte Gas wird in einer zweiten die erste umgebende Röhre abwärts geleitet und tritt in eine dritte

noch weitere Röhre, wo es mit Luft gemischt wird und aus der es am oberen Ende aus feinen Oeffnungen austritt. (D. P. No. 4593 v. 17. August 1878.) (Die Entzündungstemperatur darf freilich das Gas bei der Mischung mit Luft nicht mehr besitzen. Ref.)

Berichtigungen.

Heft 6, Seite 575, Zeile 22 v. o. lies: „$C_8H_{10}N_2S$" statt „$C_8H_{10}N_2$".
- - 576, - 4 v. o. lies: „Imidothioäthern" statt „Amidothioäthern".

Nächste Sitzung: Montag, 12. Mai 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 12. Mai 1879.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der letzten Vorstands-Sitzung.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Alb. Haller, Chef des Travaux pratiques à l'Ecole supérieure de Pharmacie à Nancy;

Dr. phil. G. König, Niddawitzhausen bei Niederhone Reg.-Bez. Cassel;

Dr. Szymansky, Assist. am landwirthschaftl. Laborat. in Heidelberg, Haupt-Str. 52;

Dr. phil. Friedr. Mann, Assist. a. d. techn. Hochschule, } Darmstadt;
Heinrich Köhler, } stud. chem., } Darmstadt;
Baron Malapert de Neufville, } stud. chem., } Darmstadt;

Dr. med. Pietro Giacosa, Med.-chem. Laborat. in Bern;

L. Andrews in Göttingen, Düstere Eichenweg 9;

Edouard Long, p. Adr. Emile Roussel, Teinturier, Roubaix (Dep. du Nord).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. K. Hidegh, Budapest, Fabrikgasse 36 (durch A. W. Hofmann und F. Tiemann);

Dr. Rud. Weiss, Fabrikdirector, Bauerwitz [Oberschlesien] (durch A. W. Hofmann und H. Wichelhaus);

O. de Fontaines, Paris, 34 rue de la Montagne, St. Geneviève (durch A. Henninger und G. Vogt);

Arthur Calm, stud. chem. in Zürich, Oberstrass 142 (durch Victor Meyer und Carl Meyer);

E. Bamberger, Dorotheenstr. 78/79, N.W. (durch R. Biedermann und A. Arzruni);

Dr. Beutnagel, S.O., Kahlbaum's chem. Fabrik (durch A. Bannow und G. Krämer);

Stanislaus Schubert, Assistent, } Techn. Hochschule,
Karl Kariof, Stipendist,
August Wenzliczka, stud. chem., } Brünn (durch J. Habermann und H. Wichelhaus).
Franz Czermak, Secretär d. naturforschenden Vereins,

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Tatarinoff, Paul. Ueber Methylguanidine verschiedenen Ursprungs. München 1879. (V.)

Heumann, Karl. Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorg. Chemie. 4 Lieferung. (Schluss.) Braunschweig 1879.

Arata, Pedro, N. Estudio sobre el acido quebrachitánico del Quebracho colorado (Quebrachia Lorentzii, Gris.) Buenos Aires 1879. Sep. Abdr. (V.)

Meyer, Victor. Gutachten betreffend eine Verordnung über den Verkehr mit Petroleum, Neolin und anderen feuergefährlichen Flüssigkeiten; der h. Justiz- und Polizeidirection des Cantons Zürich erstattet. 1879.

v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. 30. Lieferung. Bd. III. Lieferung 4. Braunschweig 1879. (V.)

– Vom American Institute of Mining Engineers:

Proceedings of the Baltimore meeting. February 1879. Sep. Abdr.

Blandy, J. F. The lake Superior copper rocks in Pennsylvania. Sep. Abdr.

Barnes, P. The water supply at the Bessemer stet works of the Edgar Thomson Steel Company, Limited, Pittsburgh, Penna.

Firmstone, Frank. Indicator cards from a water-pressure blowing engine, with a note of a proposed improvement of such engines. Sep. Abdr.

Sterry Hunt, T. The coal and iron of the Hocking Valley, Ohio. Sep. Abdr.

Macdonald, Charles. A method of rolling steel or iron eye-bars. Sep. Abdr.

Clark, Ellis. The great blast at Glendon. Sep. Abdr.

Holley, Alexander L. The Pernot furnace.

— The United States water testing machine at Water-Town Arsenal. Sep. Abdr.

Heinrich, Oswald J. The manufacture of Soda by the ammonia process. Sep. Abdr.

Prime, Frederic. A catalogue of official reports upon Geological surreys of the United States and Territories, and of British North America. Sep. Abdr.

Ashburner, Chas. A. The Bradford oil district of Pennsylvania. Sep. Abdr.

Sprawodzdanie z czynności Towarzystwa Farmaceutycznego w Warszawie oraz z obrotu Kasy Wsparcia podupadłych farmaceutów za rok 1878. Warszawa 1879.

Jahresbericht des akademischen naturwissenschaftlichen Vereins in Graz. Jahrgang II—IV. Graz 1876—1878. (G.)

Wiadomości Farmaceutyczne No. 4. 1879.

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Vorstands-Sitzung vom 4. Mai 1879.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, E. Baumann, S. Gabriel, A. Geyger, G. Krämer, A. Pinner, C. Sarnow, E. Schering und F. Tiemann.

1) Es wird beschlossen, die Sitzungen der Gesellschaft nach Ablauf der Sommerferien in einem mehr central gelegenen Locale der Stadt Berlin abzuhalten; die am 19. Januar vom Vorstande zur Prüfung der Localfrage ernannte Commission wird beauftragt, das Weitere in dieser Angelegenheit zu veranlassen.

2) Die Schlussabrechnung mit der Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung wird gemäss den vom Schatzmeister und dem Secretariat gemachten Aufstellungen genehmigt.

3) Die Herren E. Schering und Ferd. Tiemann werden beauftragt, dem Vorstande geeignete Vorschläge zur Erhöhung der Beiträge der Mitglieder zu machen, und dabei besonders die verschiedenen Portoausgaben zu berücksichtigen, welche durch das Versenden der Berichte an die innerhalb und ausserhalb des deutsch-österreichischen Postgebietes wohnenden Mitglieder veranlasst werden.

4) Dem Redacteur werden 800 Mark für Anfertigen des Registers vom Jahrgange 1878 bewilligt.

5) Der Bibliothekar wird beauftragt, dem Vorstande geeignete Vorschläge zu einer Geschäftsordnung der Bibliothek zu machen, und dabei namentlich die Modalitäten festzustellen, unter denen die Bibliothek im Falle eines Beamtenwechsels an den neuen Bibliothekar übergeben werden soll.

6) Der Bibliothekar wird ermächtigt, für die Bibliothek einen neuen Schrank anfertigen zu lassen.

7) Für die Lesehalle der Berliner Gewerbe-Ausstellung wird ein Freiexemplar des laufenden Jahrgangs der Berichte bewilligt.

8) Ein von Prof. A. Hilger eingesandter Nekrolog Gorup-Besanez' soll am Schlusse des nächsten Heftes der Berichte abgedruckt werden.

9) Es wird beschlossen, die Berichte gegen den von Herrn Sklarek herausgegebenen „Naturforscher“ auszutauschen.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

222. Hermann Kopp: Ueber Atomgewichts-Feststellungen und die Verwerthung des Isomorphismus für dieselben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar vom Verfasser.)

Weshalb ich jetzt zu einem kaum mehr als eintägigen Besuch nach Berlin gekommen bin, steht in keinem Zusammenhang mit Solchem, was die Wissenschaft angeht. Aber da zufällig gerade auf diesen Tag meines Hierseins eine Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft fällt, entspreche ich doch gern dem auch von mir empfundenen Wunsch, mich an dieser Sitzung als thätiges Mitglied der Gesellschaft zu betheiligen, die mich bald nach ihrer Stiftung durch die Ernennung zum Ehren-Mitglied ausgezeichnet hat.

Die Resultate einiger Krystallisations-Versuche und daran anknüpfender, den Isomorphismus betreffender Betrachtungen, die mich in der letzten Zeit beschäftigt hatten, dachte ich hier mitzutheilen. Kommt ihnen irgendwelche Bedeutung zu, so kann es nur in so fern der Fall sein, als sie zu einer umfassenderen und wichtigeren Frage unserer Wissenschaft: der auf die Feststellung der Atomgewichte der Elemente gerichteten, in Beziehung stehen. Dies veranlasst mich, auf die in uns näherer Zeit und namentlich jetzt zur Beantwortung dieser Frage vorzugsweise benutzten Anhaltspunkte etwas einzugehen. Dabei habe ich selbstverständlich sehr viel vorzubringen, was nicht neu ist, aber vielleicht ist doch in einem oder dem anderen Punkte meine Auffassung eine etwas andere als die jetzt — ist der Ausdruck erlaubt — officinelle. Auch von Dem, was ich hier bezüglich des Isomorphismus darlegen will, ist wohl Manches schon von Anderen, wenn auch nicht so bestimmt ausgesprochen, doch angedeutet oder nahegelegt. Also sind auch hier meine Ansprüche hinsichtlich Dessen, was ich Neues bringe, sehr bescheidene.

Die Experimentalchemie vermag mit grosser Schärfe für weitaus die meisten s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen zu bestimmen, wie viel von den dieselben zusammensetzenden Elementen in bestimmten Quantitäten der Verbindungen enthalten ist oder nach welchen Ge-

wichtsverhältnissen die Elemente zu den Verbindungen vereinigt sind. So z. B. ist erkannt, dass — so genau wie Dies für unsere Betrachtung erforderlich ist — kommen:

in	$36\frac{1}{2}$	G.-Th.	Chlorwasserstoff	auf	1	G.-Th. Wasserst.	$35\frac{1}{2}$	G.-Th.	Chlor
-	9	-	Wasser	-	1	- -	8	-	Sauerst.
-	17	-	Wasserstoffhyperoxyd	-	1	- -	16	-	-
-	$5\frac{2}{3}$	-	Ammoniak	-	1	- -	$4\frac{2}{3}$	-	Stickst.
-	4	-	Methan	-	1	- -	3	-	Kohlenst.
-	5	-	Aethan	-	1	- -	4	-	-
-	6	-	Amylwasserstoff	-	1	- -	5	-	-
-	7	-	Aethylen	-	1	- -	6	-	-
-	13	-	Benzol	-	1	- -	12	-	-
-	$1\frac{1}{6}$	G.-Th.	Aethylen	-	1	G.-Th. Kohlenst.	$\frac{1}{6}$	G.-Th.	Wasserst.
-	$1\frac{1}{3}$	-	Methan	-	1	- -	$\frac{1}{3}$	-	-
-	$2\frac{1}{3}$	-	Kohlenoxyd	-	1	- -	$1\frac{1}{3}$	-	-
-	$3\frac{2}{3}$	-	Kohlensäure	-	1	- -	$2\frac{2}{3}$	-	-

u. s. w.

Diese wenigen Beispiele sind ausreichend dafür, zunächst die von Dalton entdeckten Gesetze in Erinnerung zu bringen: dass in Verbindungen, die aus denselben Elementen nach verschiedenen Proportionen zusammengesetzt sind, die auf eine und dieselbe Quantität eines Elementes kommenden Mengen eines anderen unter sich in einfachen, d. i. durch kleine ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen stehen; dass diejenigen Mengen zweier Elemente B und C, welche sich mit der nämlichen Quantität eines Elementes A verbinden, auch diejenigen sind, in deren Verhältniss, oder im Verhältniss einfacher Multipla von welchen, jene zwei ersten Elemente B und C sich unter einander vereinigen (mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff verbinden sich zu Aethylen 6 Gew.-Th. Kohlenstoff, zu Wasser 8 Gew.-Th. Sauerstoff; es vereinigen sich auch 6 Gew.-Th. Kohlenstoff mit 8 Gew.-Th. Sauerstoff zu Kohlenoxyd, mit $2 \times 8 = 16$ Gew.-Th. Sauerstoff zu Kohlensäure; oder: mit 1 Gew.-Th. Kohlenstoff verbindet sich $\frac{1}{6}$ Gew.-Th. Wasserstoff zu Aethylen, $1\frac{1}{3}$ Gew.-Th. Sauerstoff zu Kohlenoxyd; es vereinigen sich auch Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss von $\frac{1}{6}$ Gew.-Th. des ersteren Elementes zu $1\frac{1}{3}$ Gew.-Th. des letzteren zu Wasser, im Verhältniss von $\frac{1}{6}$ Gew.-Th. des ersteren Elementes zu $2 \times 1\frac{1}{3} = 2\frac{2}{3}$ Gew.-Th. des letzteren zu Wasserstoffhyperoxyd, u. s. w.); dass überhaupt zu s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen die Elemente im Verhältniss gewisser Gewichte derselben oder einfacher Multipla dieser Gewichte zusammtreten. Das sind die Grundgesetze, welche die Zusammensetzung der s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen beherrschen: feste und unveränderliche Gesetze, so fern sie ein Ausdruck für Das sind, was als factisch statthabend constatirt und durchweg bestätigt worden ist, — Gesetze, welche die mannigfaltigsten

Weisen, wie sie in theoretischer Deutung formulirt und in Anwendung gebracht worden sind, überdauert haben und überdauern werden.

Die Zusammensetzung der Verbindungen lässt sich nach Verbindungsgewichten der darin enthaltenen Elemente angeben und durch chemische Formeln ausdrücken, wenn man für die verschiedenen Elemente das Verbindungsgewicht eines jeden durch ein besonderes Zeichen repräsentirt sein lässt. Die Formel HCl drückt die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs aus, wenn man in Beziehung auf das durch H repräsentirte Verbindungsgewicht des Wasserstoffs = 1 Cl das des Chlors = $35\frac{1}{2}$ bedeuten lässt. Aber wenn zwei Elemente sich nach mehrfachen Verhältnissen vereinigen, ergiebt sich nicht so gleichsam selbstverständlich wie für den eben erwähnten Fall, welches Verbindungsgewicht man dem einen Element in Beziehung auf ein dem andern beigelegtes Verbindungsgewicht zutheilen soll, um in zulässiger oder einfachster Weise die Zusammensetzung der verschiedenen Verbindungen auszudrücken. Dem Verbindungsgewicht des Wasserstoffs H = 1 gegenüber lässt sich — nach dem bisher Besprochenen mit gleichem Recht, weil gleich gut den von Dalton entdeckten Gesetzmässigkeiten genügend — z. B. das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs C = 3 oder C = 6 oder C = 12 setzen; in welchen Verhältnissen der Elemente nach Verbindungsgewichten derselben verschiedene Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt seien, wird ausgedrückt durch die Formeln:

	für C = 3	für C = 6	für C = 12
Methan	CH	CH_2	CH_4
Aethan	C_4H_3	C_2H_3	CH_3
Aethylen . . .	C_2H	CH	CH_2
u. s. w.			

Das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs H = 1 gesetzt, kann dem Sauerstoff das Verbindungsgewicht O = 8 oder auch O = 16 beigelegt werden; nach welchen Verhältnissen die aus diesen beiden Elementen bestehenden Verbindungen zusammengesetzt sind, drückt sich aus durch die Formeln:

	für O = 8	für O = 16
Wasser	HO	H_2O
Wasserstoffhyperoxyd	HO_2	HO.

Noch grösser wird natürlich für je Eine Verbindung die Mannigfaltigkeit der Formeln, durch welche sich je nach der Beilegung statthafter Verbindungsgewichte an die darin enthaltenen Elemente die Zusammensetzung ausdrücken lässt, für Verbindungen wie die folgenden:

	für O = 8 und			für O = 16 und		
	C = 3	C = 6	C = 12	C = 3	C = 6	C = 12
Kohlenoxyd	C_2O	CO	CO_2	C_4O	C_2O	CO
Kohlensäure	CO	CO_2	CO_4	C_2O	CO	CO_2.

Für Solches, was später in Betracht zu nehmen ist, sei hier noch daran erinnert, durch wie verschiedene Formeln die Zusammensetzung der nachstehenden Verbindungen ausdrückbar ist, je nachdem man dem Verbindungsgewicht des Wasserstoffs H = 1 und dem des Chlors Cl = 35½ gegenüber das des Sauerstoffs O = 8 oder O = 16 setzt:

	für O = 8	für O = 16
Unterchlorigsäure-Anhydrid	ClO	Cl_2O
Unterchlorige Säure . . .	ClO_2H	ClOH
Chlorigsäure-Anhydrid . .	ClO_3	Cl_2O_3
Chlorige Säure	ClO_4H	ClO_2H
Unterchlorsäure-Anhydrid .	ClO_4	ClO_2
Chlorsäure	ClO_6H	ClO_3H
Ueberchlorsäure	ClO_8H	ClO_4H

oder daran, durch wie verschiedene Formeln die Zusammensetzung des Goldchlorids ausdrückbar ist, je nachdem gegenüber dem Verbindungsgewicht des Chlors Cl = 35½ das des Goldes Au in dem einen oder dem anderen der nachstehend angegebenen Beträge angenommen wird:

für Au = 65⅔	für Au = 98½	für Au = 131⅓	für Au = 197
AuCl	Au_2Cl_3	$AuCl_2$	$AuCl_3$.

Es musste für die Chemie von Wichtigkeit sein, dass nicht Verwirrung und Missverständnisse in Betreff der Zusammensetzung von Verbindungen daraus hervorgehen, dass für das nämliche Element in Beziehung auf das einem bestimmten Element (dem Wasserstoff z. B. H = 1) beigelegte Verbindungsgewicht der Eine ein, ein Anderer ein anderes Verbindungsgewicht annehme und zum Schreiben von Formeln benutze. Bei der stets dagewesenen Selbstständigkeit Solcher, welche sich zu Ansehen in der Wissenschaft gebracht haben, konnte man sich nicht der Hoffnung hingeben, dass Alle diejenigen Verbindungsgewichte für die verschiedenen Elemente, die einem Einzelnen nach subjectivem Ermessen desselben als zweckmässige erscheinen mochten, zur ausschliesslichen Benutzung adoptiren würden. Es drängte vielmehr die Lage der Sache dahin, dass ein Anhaltepunkt gewonnen werde, welcher objectiv unter den verschiedenen nach dem Vorhergehenden je Einem Element als Verbindungsgewicht beilegbaren Werthen denjenigen herauszugreifen befähige, der einen den anderen abgehenden Anspruch darauf machen könne, als Verbindungsgewicht dieses Elements genommen zu werden. Unsere Wissenschaft gewann auch einen solchen, ziemlich lange von Vielen als zuverlässig beurtheilten Anhaltepunkt. Blicken wir auf eine den Meisten unter den jetzt thätigen Chemikern als weit zurückliegend erscheinende Zeit, so erkennen wir, wie diese Wissenschaft nach der Erringung eines solchen Anhaltspunktes strebte, wie für die Erreichung dieses Zieles verschiedene Forscher ihr dienstbar und thätig waren, ohne immer und in Allem sich Dessen bewusst zu sein, was wir jetzt als sie leitend ersehen.

Die Gewinnung eines solchen Anhaltspunktes ging hervor aus der Uebertragung des zuerst für die Säuren und für die Basen erfassten Begriffs der Aequivalenzverhältnisse auf die unzerlegbaren Körper. Mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff stellten sich bezüglich des Vermögens, die nämliche Menge: 8 Gew.-Th. Sauerstoff in eine mit Säuren vereinigbare Verbindung zu bringen, als chemisch gleichwirkend oder äquivalent heraus 12 Gew.-Th. Magnesium, 39.1 Gew.-Th. Kalium, 103.5 Gew.-Th. Blei, 108 Gew.-Th. Silber u. s. w. Innerhalb einer anderen Gruppe von Elementen stellten sich nach dem Vermögen, die nämliche Quantität Wasserstoff oder Magnesium oder Kalium oder Blei oder Silber u. s. w. in chemische Verbindung zu bringen, als äquivalent heraus Gewichtsmengen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, welche im Verhältniss von 1 zu 2 zu 4.44 stehen. Für so verschieden sich verhaltende Elemente, wie die der ersteren und die der letzteren Gruppe angehörenden, erschien es doch als möglich, auch für sie das Aequivalenzverhältniss zu erkennen oder zu erschliessen: darauf hin, dass manchmal ein Element einer Gruppe ausser in der Art, wie es seine Genossen in derselben gewöhnlich oder ausschliesslich thun, auch noch in der Art chemisch arbeitet: Verbindungen bildet oder bilden hilft, wie ein Element der anderen Gruppe. Ebenso viel Cyan, wie 1 Gew.-Th. Wasserstoff, bringen 35.5 Gew.-Th. Chlor in Verbindung, und betrachtet man diese Mengen Wasserstoff und Chlor als im Verhältniss äquivalenter Gewichte dieser Elemente stehend, so schliesst sich dann auch, gleichfalls auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogen, das des Sauerstoffs = 8 (weil 4.44 : 1 = 35.5 : 8), das des Schwefels = 16 an; und das angegebene Aequivalenzverhältniss zwischen Wasserstoff und Chlor sammt dem daraus zu Folgernden fand später seine feste Stütze, als erkannt wurde, dass Wasserstoff und Chlor zum Aufbau ganz ähnlicher organischer Verbindungen dienen können, so dass auf gleiche Quantitäten gemeinsamer Bestandtheile in der einen Verbindung eine Menge Wasserstoff und in der anderen eine Menge Chlor enthalten ist, welche beiden Mengen im Verhältniss von 1 zu 35.5 stehen. Noch für andere Paare von Elementen, deren eines der ersten, das andere der zweiten der hier in's Auge gefassten Gruppen angehört, liess sich erschliessen, wie das Aequivalenzverhältniss zwischen diesen Elementen anzunehmen sei. Dass für alle Elemente sich Dies durchführen, für jedes das demselben zukommende Aequivalentgewicht in Beziehung auf das des Wasserstoffs = 1 feststellen lasse, war etwas von Vielen während längerer Zeit Geglaubtes und ernstlichst Angestrebtes.

Die in solcher Weise, wie jetzt in Erinnerung gebracht wurde, ermittelten Aequivalentgewichte der Elemente erwiesen sich aber auch als Verbindungsgewichte derselben; was Dalton (vgl. S. 869) entdeckt hatte, liess sich auch so aussprechen: zu s. g. eigentlichen chemischen

Verbindungen vereinigen sich die Elemente im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte oder einfacher Multipla dieser Gewichte. Jetzt hatte man, wenigstens für sehr viele Elemente, einen als verlässig erscheinenden Anhaltspunkt, unter den mehreren in Beziehung auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs = 1 einem Element als Verbindungsgewicht beilegbaren Werthen Einen mit Zuversicht herauszugreifen, wenn man als das zu wählende Verbindungsgewicht das auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogene Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes nahm. Die vorher (vgl. S. 870 f.) besprochene Unsicherheit, durch welche Formeln man die Zusammensetzung der Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff, die der neben einem dieser Elemente oder neben beiden noch Chlor enthaltenden Verbindungen ausdrücken solle, schien Vielen jetzt beseitigt; durch die chemischen Zeichen der Elemente sollten Aequivalentgewichte derselben repräsentirt sein, und wenn man wusste, dass mit 1 Gew.-Th. Wasserstoff 35.5 Gew.-Th. Chlor und mit diesen 8 Gew.-Th. Sauerstoff äquivalent sind, so wusste man bei Zustimmung zu dem eben Dargelegten auch, dass in Beziehung auf H = 1 Cl = 35.5 und O = 8 zu setzen sei, und damit, welche Formeln man den eben erwähnten Verbindungen zu geben habe.

Die Aequivalentgewichte, welche sich für eine Anzahl von Elementen aus s. g. rein chemischen Thatsachen ergeben hatten, fanden sich wieder, als es Faraday gelang, die zersetzenden Wirkungen der Elektricität auf verschiedene Verbindungen so genau zu messen, dass ihm die Entdeckung des nach ihm benannten elektrolytischen Gesetzes ermöglicht wurde. Gleich grosse Mengen strömender Elektricität lassen an dem positiven Polende in concentrirter Salzsäure und in angesäuertem Wasser Quantitäten Chlor und Sauerstoff austreten, welche im Gewichtsverhältniss von 35.5 zu 8 stehen, am negativen Polende in den eben genannten Flüssigkeiten, in geschmolzenem Chlorblei und Chlorsilber Quantitäten Wasserstoff, Blei und Silber, welche im Gewichtsverhältniss von 1 zu 103.5 zu 108 stehen; d. h. sie scheiden in dem einen wie in dem anderen Fall an dem nämlichen Polende aus verschiedenen Verbindungen verschiedene Elemente in Quantitäten aus, welche im Verhältniss der chemischen Aequivalentgewichte dieser Elemente stehen. Die chemischen Aequivalentgewichte erwiesen sich auch als elektrolytische Aequivalentgewichte und erlangten dadurch eine erhöhte Bedeutung.

Aber es liess sich nicht erzielen, für alle Elemente mit gleich grosser Sicherheit wie für die im Vorhergehenden beispielsweise genannten und eine Anzahl anderer die Aequivalenzverhältnisse: für jedes einzelne das Aequivalentgewicht auf das des Wasserstoffs = 1 bezogen, zu ermitteln. Mehrere Elemente, z. B. der Kohlenstoff und auch das Gold, verhielten sich in Beziehung auf die Bildung von Ver-

bindungen nicht in so ähnlicher Weise wie ein anderes Element von bereits bekanntem Aequivalentgewicht, dass man das Aequivalenzverhältniss zwischen dem Element der ersteren Art und dem letzteren Element und daraus das jenem Element zukommende Aequivalentgewicht in unzweifelhafter Weise hätte ableiten können; und für Elemente der ersteren Art liess sich auch das elektrolytische Aequivalentgewicht nicht feststellen, wie wünschenswerth es auch gewesen wäre, Dies zu thun und das elektrolytische Aequivalentgewicht als das chemische zu adoptiren. Für mehrere metallische Elemente, das Quecksilber z. B., kam man in der S. 872 in Erinnerung gebrachten, für die Ermittelung der Aequivalentgewichte vieler Metalle benutzten Weise: als das Aequivalentgewicht eines Metalles die Gewichtsmenge desselben anzuerkennen, die mit 8 Gew.-Th. Sauerstoff eine basische Verbindung bildet, zu je zwei Aequivalentgewichten, je nachdem man für die Aufsuchung dieser Gewichtsmenge Metall von der Zusammensetzung des basischen Oxyds oder von der des basischen Oxyduls ausging, und ein objectiv entscheidender Grund, welches von beiden Resultaten als das einzig gültige angesehen werden solle, war nicht vorhanden, namentlich da die zweifache Antwort auf eine Frage, auf welche Eine Antwort gegeben werden sollte, auch aus Dem, was bei der Elektrolyse der Verbindungen solcher Elemente herauskam, sich wiederergab. Für die nämlichen zwei Elemente konnte sich das Aequivalenzverhältniss verschieden ergeben, je nach den Verbindungen, aus welchen, und der Art der Vergleichung, nach welcher man es ableitete. In Beziehung auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 dem Mangan das Aequivalentgewicht 27.5 beizulegen, erschien als dadurch gerechtfertigt, dass die letztere Gewichtsmenge Mangan es ist, die mit 8 Gew.-Th. Sauerstoff deutlichst basisches Oxydul bildet; aber die Betrachtung, dass in zwei wenigstens äusserlich, der Form nach, sich sehr ähnlichen Verbindungen: dem überchlorsauren und dem übermangansauren Kali auf die nämliche Quantität Kalium oder Sauerstoff solche Mengen Chlor in der einen und Mangan in der anderen kommen, welche im Verhältniss von 35.5 zu 55 stehen, konnte auch die letztere Zahl als das Aequivalentgewicht des Mangans — wie das des Chlors im Betrag von 35.5 auf das des Wasserstoffs = 1 bezogen — ansehen lassen. Was in solchen Fällen, wie die jetzt erwähnten, beigezogen wurde, um die Annahme je Eines Zahlenwerthes als Ausdruck des Aequivalentgewichtes eines Elementes zu begründen, war nicht stichhaltig oder erschien als den Ausschlag für Einen Zahlenwerth gebend nur so lange, als Anderes, was mit gleichem Recht auf einen anderen Zahlenwerth hinwies, ausser Betracht gelassen wurde.

Für viele Elemente also, aber nicht für alle, liessen sich die Aequivalentgewichte auf das des Wasserstoffs als Einheit bezogen angeben und liess sich darauf hin entscheiden, welcher unter den ver-

schiedenen, je einem Element als Verbindungsgewicht beilegbaren Werthen als das für das Schreiben von Formeln zu benutzende Verbindungsgewicht, auch wieder auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit bezogen, anzunehmen sei. Aber es blieben doch auch noch in beträchtlicher Anzahl Elemente übrig, für welche sich Dasselbe nicht erreichen liess, und was für je eines von diesen als Aequivalentgewicht hingestellt wurde, war nur ein mit diesem Namen geziertes Verbindungsgewicht: Eins von mehreren eigentlich dazu gleichberechtigten nach Gutdünken herausgegriffenes.

Die Frage, welche Verbindungsgewichte man den verschiedenen Elementen beizulegen habe, hatte aber eine noch weit tiefer gehende Bedeutung, als ihr schon unter dem vorhin (S. 871) eingenommenen Gesichtspunkt zukam. Dalton hatte die Anwendung der atomistischen Theorie für die Auffassung der quantitativen Zusammensetzung der s. g. eigentlichen chemischen Verbindungen in die Chemie eingeführt; er hatte, den Atomen verschiedener Elemente verschieden grosse Gewichte zuschreibend, die von ihm entdeckten Gesetzmässigkeiten (vgl. S. 869) bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen dahin gedeutet, dass zu den letzteren die elementaren Atome sich nach einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen. Für ihn stand damit als Aufgabe da, die relativen Gewichte der Atome der verschiedenen Elemente zu ermitteln; die Atomgewichte der Elemente waren seiner Anschauungsweise gemäss die eigentlichen Verbindungsgewichte derselben. Konnte man, wenn man nur dem thatsächlich Erkannten Ausdruck geben wollte, Dies thun, indem man einem Element ein oder ein anderes Verbindungsgewicht in Beziehung auf das für ein gewisses Element angenommene beilegte, so musste man doch die da noch gelassene Unbestimmtheit vermeiden, wenn es sich um die Verwerthung von Dalton's atomistischer Theorie handelte; jedem Element kann nur Ein Atomgewicht in Beziehung auf das für das Atom eines gewissen Elementes angenommene Gewicht zukommen.

Davon war auch Dalton überzeugt; nur konnte er die den verschiedenen Elementen in Beziehung auf das des Wasserstoffs = 1 zukommenden Atomgewichte nicht mit Sicherheit angeben, sondern er nahm als Atomgewicht für dies oder für jenes Element dasjenige unter den dem letzteren beilegbaren Verbindungsgewichten an, welches ihm eben als dazu, die Verbindungen des betreffenden Elementes als nach einfachsten Zahlenverhältnissen der vereinigten Atome gebildet betrachten zu lassen, vorzugsweise geeignet erschien. Einen gewissen Einfluss übte übrigens schon bei ihm die, wenn auch nicht in dieser Form klar erfasste, Vorstellung aus, dass die Atomgewichte verschiedener Elemente im Verhältniss äquivalenter Gewichtsmengen der letzteren stehen mögen.

Einen beträchtlichen Antheil hatte diese Vorstellung auch an den Atomgewichts-Annahmen, welche Berzelius — zu verschiedenen Zeiten in etwas verschiedener Weise — aufstellte und in einem seinem Ansehen in unserer Wissenschaft entsprechenden Maasse zur Anerkennung bei Vielen brachte, wenn gleich er das Princip, welches am Sichersten Atomgewichtsverhältnisse abzuleiten gestatte, in etwas ganz Anderem erkannt zu haben glaubte. Gay-Lussac's Volumgesetz, nach welchem sich gasförmige Körper nach gleichen oder nach in einfachen Verhältnissen stehenden Volumen zu Verbindungen vereinigen, wollte er gleichzeitig mit den von Dalton entdeckten, auf die Vereinigung der Elemente nach Gewicht bezüglichen Gesetzen durch die Formeln Ausdruck geben, welche mit den von ihm den Elementen beigelegten Atomgewichten zu schreiben seien. Bei Elementen, für welche das Verhältniss zwischen dem im gasförmigen Zustand unter bekannten äusseren Umständen (Temperatur und Druck) erfüllten Volum und dem zugehörigen Gewicht bestimmbar ist, sei es das Einfachste, die Gewichte gleich grosser (bei Abmessung unter denselben äusseren Umständen) Volume als im Verhältniss der Atomgewichte der betreffenden Elemente stehend zu betrachten; also z. B., da die Gewichte gleicher Volume Wasserstoffgas, Chlorgas und Sauerstoffgas im Verhältniss von 1 zu 35.5 zu 16 stehen, das Atomgewicht des Chlors $Cl = 35.5$, das des Sauerstoffs $O = 16$ in Beziehung auf das des Wasserstoffs $H = 1$ zu setzen. Erfüllen Atomgewichts-Mengen, d. h. im Verhältniss der angenommenen Atomgewichte stehende Gewichtsmengen von Elementen im gasförmigen Zustand gleich grosse Volume, so geben mit diesen Atomgewichten geschriebene Formeln von Verbindungen sowohl an, nach welchem Verhältniss von Atomgewichtsanzahlen, als auch, nach welchem Volumverhältniss die gasförmigen Elemente zu je einer Verbindung zusammengetreten seien; bei Zugrundelegung der eben erwähnten Atomgewichts-Annahmen giebt die Formel HCl für Chlorwasserstoff an, dass zu der Bildung dieser Verbindung mit je 1 Atomgewicht Wasserstoff 1 Atomgewicht Chlor und mit je 1 Volum Wasserstoffgas 1 Volum Chlorgas, die Formel H_2O für Wasser, dass zu der Bildung dieser Verbindung mit je 2 Atomgewichten Wasserstoff 1 Atomgewicht Sauerstoff und mit je 2 Volumen Wasserstoffgas 1 Volum Sauerstoffgas sich vereinige u. s. w. Dieser Vortheil kam den Berzelius'schen Formeln zu, so weit es sich um Verbindungen aus Elementen handelte, für welche letztere zu der Zeit, wo Berzelius seine Atomgewichts-Annahmen machte, die specifischen Gewichte für den gasförmigen Zustand bekannt waren; aber dieser Vortheil konnte auch allein nur Grund dafür abgeben, diese Annahmen gut zu heissen. Denn was sonst noch als von physikalischer Seite her dafür sprechend vorgebracht wurde, in gleichen Volumen verschiedener unzerlegbarer Gase seien wohl auch gleich viele Atome

enthalten, fand seine Erledigung schon dadurch, dass Dasselbe nach Berzelius' Ansichten für zerlegbare Gase, verglich man diese unter einander oder mit unzerlegbaren, des gleichen physikalischen Verhaltens ungeachtet nicht anerkannt werden konnte. Und Berzelius selbst glaubte Das später, als für vorher dieser Bestimmung unzugängliche Gase (bez.-w. Dämpfe) die specifischen Gewichte ermittelt wurden, nicht einmal mehr für alle unzerlegbare Körper anerkennen zu sollen, sondern nur für diejenigen, die schon bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur im elastisch-flüssigen Zustande zu untersuchen seien. Sehr klein war die Zahl von Elementen, für welche das von Berzelius als das sicherste betrachtete Princip der Ableitung der Atomgewichtsverhältnisse anwendbar war; in weitaus den meisten Fällen waren es Aequivalenzverhältnisse, welchen entsprechend er die Atomgewichtsverhältnisse annahm: so z. B. bei seiner Annahme des Atomgewichtes des Schwefels in Beziehung auf das des Sauerstoffs, oder wenn er für verschiedene Metalle als Atomgewichte solche Gewichte derselben annahm, welche mit der nämlichen Quantität Sauerstoff basische Oxyde und namentlich basische Oxyde von ähnlichem chemischem Verhalten bilden; und da blieb auch noch eine Anzahl von Elementen übrig, welchen Atomgewichte beigelegt wurden, die nicht mehr, als seiner Ansicht nach zur Betrachtung als Atomgewichte passlichste Verbindungsgewichte waren und an deren Stelle, mit eben so viel oder eben so wenig objectiver Begründung, auch andere Verbindungsgewichte hätten angenommen werden können.

Bei einem so gemischten System von Atomgewichts-Annahmen, wie es das Berzelius'sche war, liess sich nicht erwarten, dass für als sich ähnlich verhaltend angesehene Verbindungen Dies auch in der Analogie der ihnen zugeschriebenen atomistischen Formeln sich zeige. Für viele Verbindungen, wie für basische Oxyde z. B., war zwar Dies nach dem so eben in Erinnerung Gebrachten der Fall, aber wenn es sich um eine immerhin als im Vergleich mit diesen Oxyden ähnlich functionirend angesehene Verbindung wie das Wasser oder um entsprechende Chlorverbindungen handelte — um Verbindungen, die ein oder mehrere Elemente enthalten, deren Atomgewichte zu bestimmen das erstbesprochene Berzelius'sche Princip in Anwendung gebracht werden konnte —, brauchte Dies nicht mehr der Fall zu sein; analog waren die Formeln des Bleioxyds PbO und des Silberoxyds AgO, aber damit nicht analog war die Formel des Wassers H_2O, die des Chlorblei's $PbCl_2$ oder des Chlorsilbers $AgCl_2$.

Für Diejenigen, welche in den Aequivalentgewichten der Elemente die Gewichte sahen, welche am Sichersten als Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente zu nehmen seien (vgl. S. 872 f.), lag es natürlich am Nächsten, diese Gewichte auch als die Atomgewichte angebend zu betrachten. Das konnte auch theoretisch ganz plausibel

erscheinen; bedeutete es doch nichts Anderes, als dass äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Elemente gleich viele Atome in sich einschliessen. Eine gewisse chemische Wirkung war hiernach als auf der Anzahl der wirkenden Atome beruhend anzusehen, ohne dass das kleinere oder grössere Gewicht der letzteren für den Erfolg mehr in Betracht komme, als Dies bei Abstimmenden oder Wählenden der Fall ist. Wenn das 9fache Gewicht Silber eben so viel Sauerstoff zu Oxyd oder eine und dieselbe Quantität Chlor zu Chlorid bindet, wie das 1fache Gewicht Magnesium, so zeigte Dies — bei Voraussetzung, es stehen hier der nämlichen Menge von Sauerstoff oder von Chlor das eine Mal eben so viele Silberatome entgegen als Magnesiumatome das andere Mal —, dass das einzelne Silberatom 9mal so schwer sei, als das einzelne Magnesiumatom. Das elektrolytische Gesetz (vgl. S. 873) war dann einfachst dahin zu deuten, gleich grosse Mengen strömender Elektricität scheiden an dem nämlichen Polende aus verschiedenen Verbindungen gleich grosse Anzahlen elementarer Atome aus.

Bei Benutzung der Atomgewichts-Annahmen, welche sich auf die Voraussetzung der Proportionalität zwischen den Atom- und den Aequivalentgewichten stützten, wurde in weit consequenterer Weise Das erzielt, dass ähnlich sich verhaltende Verbindungen durch analoge atomistische Formeln repräsentirt seien, und da — für viele Elemente — die Grundlage dieser Atomgewichts-Ableitung etwas als factisch statthabend aus chemischen Thatsachen Hervorgehendes war, so erwiesen sich diese mit Aequivalentgewichten geschriebenen Formeln auch als praktisch mit besonderem Vortheil anwendbar. Jetzt noch sind sie für eine Menge von Betrachtungen und Berechnungen, bei welchen es darauf ankommt, in einfachster Weise Gewichtsverhältnisse etwa zwischen ursprünglich vorhandenen und daraus resultirenden Körpern zu übersehen, von grösstem Nutzen, und wer nicht darauf zu sehen hat, dass er mit allem Derartigen nur im modernsten chemischen Gewand umgehe, sondern das Vertrauen beanspruchen darf, ihm sei auch, wo es irgend darauf ankommt, dieses Gewand und was der Façon desselben zu Grunde liegt, nichts Fremdes, braucht dem durch diese Aequivalentformeln gewährten Vortheil nicht zu entsagen.

Aber die Feststellung der Aequivalentgewichte der Elemente war nicht für alle letztere auszuführen (vgl. S. 873 f.), somit auch nicht für alle Elemente die der Atomgewichte, wollte man die Verhältnisse der letzteren Gewichte aus denen der ersteren ableiten. Und selbst für solche Elemente, deren Aequivalenzverhältnisse mit Sicherheit angebbar waren, zeigte sich bei weiterem Vorschreiten unserer Wissenschaft, dass die Verbindungsgewichte, mit welchen die Formeln ihrer Verbindungen in einer allem Bekannten am Besten entsprechenden Weise zu schreiben sind, und die auch hiernach ihnen beizulegenden Atom-

gewichte nicht nothwendig im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte stehen müssen. Ein neues Princip, die Atomgewichte einer Anzahl von Elementen zu ermitteln, kam in Anwendung, und früher bereits in Betracht genommene aber nicht zu consequenter Benutzung und zu allgemeiner Anerkennung der Ergebnisse gelangte Anhaltspunkte, Schlussfolgerungen in Betreff der Atomgewichts-Verhältnisse von Elementen zu ziehen, gewannen nun danach an Bedeutung, wie sie sich als auf Grund jenes Princips zu folgernde Atomgewichts-Verhältnisse bestätigend und dazu befähigend, andere Atomgewichts-Feststellungen anzureihen, erwiesen. Die so ermittelten, jetzt fast durchgängig gebrauchten Atomgewichte der Elemente sind vielfach in anderen Verhältnissen unter einander stehend, als es die Berzelius'schen, als es die s. g. Aequivalent-Atomgewichte waren. Der Begriff der Aequivalenz-Verhältnisse kann jetzt wie zurückgedrängt erscheinen, aber in Wirklichkeit kommt ihm noch ganz die frühere Wichtigkeit zu; auch in theoretischer Beziehung, denn wie das Aequivalenz-Verhältniss zwischen zwei Elementen im Vergleich zu dem Atomgewichts-Verhältniss derselben ist, haben wir wesentlichst mit zu berücksichtigen bei der Beschäftigung mit der allerdings stets heikler werdenden Frage, welcher Bindungswerth — der Ausdruck ist wohl eben so gut als der gebräuchliche: Valenz, und vielleicht besser als der jedenfalls nicht gute: Werthigkeit — dem Atom eines Elementes im Vergleich zu dem eines andersartigen elementaren Atoms zuzuerkennen sei.

Zur Besprechung der jetzt uns für die Ableitung der Atomgewichte der Elemente zu Gebote stehenden Hülfsmittel als zu dem eigentlichen Gegenstand dieses Vortrags habe ich mich jetzt zu wenden. Doch ist an dieser Stelle noch daran zu erinnern, dass die neueren Atomgewichte nicht ganz Das bedeuten, was man unter dieser Benennung in den Zeiten verstand, für die im Vorhergehenden besprochen wurde, in welchen Weisen man da zu einer Vorstellung von den relativen Gewichten der Atome verschiedener Elemente gelangen zu können glaubte. Dalton betrachtete diejenigen kleinsten Theilchen von Elementen, aus welchen als gleichartigen wahrnehmbare Mengen eines und eines anderen Elementes bestehen, als identisch mit denjenigen kleinsten Theilchen der verschiedenen Elemente, aus welchen als ungleichartigen ein kleinstes Theilchen eines zusammengesetzten Körpers bestehe; alle diese kleinsten Theilchen wurden bei ihm unter Einer Benennung, als Atome, zusammengefasst. Diese Auffassung Dalton's theilten Berzelius und fast Alle in der ersten Hälfte unseres Jahrhunderts; ganz bei Seite geschoben, unbeachtet blieb da die von einigen Forschern, zuerst vor nahezu 70 Jahren von Avogadro vertretene Ansicht, man habe zu unterscheiden zwischen den physikalisch-kleinsten Theilchen der Körper überhaupt, also auch der Elemente einerseits, welche Theilchen wir jetzt als Molecüle bezeichnen und als die unter

sich gleichartigen kleinsten Theilchen definiren können, auf deren Anzahl und durchschnittlichem Abstand die Grösse des von einer uns in Betracht kommenden Gewichtsmenge des betreffenden Körpers erfüllten Raumes beruht, und den chemisch-kleinsten Theilchen der Elemente andererseits, welche letztere Theilchen wir jetzt als Atome bezeichnen und zu definiren haben als die kleinsten Mengen der Elemente, die in die Zusammensetzung von, je das betreffende Element enthaltenden Molecülen eingehen können. Diese Unterscheidung blieb früher, selbst als sie bereits vorgeschlagen war, unberücksichtigt, weil damals die Chemie allzu wenig Thatsachen kannte, welche die Anwendung dieser Unterscheidung nöthig machen, und somit kein Grund dafür vorzuliegen schien, die ohnehin damals noch in dem Stadium erster Erfassung und Ausbildung befindlichen Lehren der chemischen atomistischen Theorie durch Einführung mehrfacher Begriffe zu erschweren, wo Ein Begriff ausreichend sei. Auf wie viele — für die Zeit wenigstens, wo sie gemacht wurden — fruchtlose Versuche, die Berechtigung jener Unterscheidung nachzuweisen, fällt der Blick des in der Geschichte der Chemie rückwärts Schauenden! Wie viele einzelne Thatsachen und Verknüpfungen von Thatsachen waren zusammenzubringen, bis die Nothwendigkeit jener Unterscheidung einleuchtete! Wie wenig Aufschluss, dem vielen hierzu Beitragenden gegenüber, gewährt die Erinnerung an ein Einzelnes: an den in der That auf objectiv zu Constatirendes gestützten Nachweis z. B., dass ein kleinstes Theilchen Aethyl oder eines anderen s. g. Alkoholradicals im freien Zustande zweimal so schwer ist, als ein kleinstes Theilchen der unter derselben Benennung in je einem kleinsten Theilchen von Verbindungen unterschiedenen Bestandtheile der letzteren, und daran, wie man nun einen Anlass mehr hatte, auch das kleinste Theilchen im freien Zustande — was wir jetzt ein Molecül nennen — des Cyans, des Chlors u. A. als zweimal so schwer zu betrachten, als ein in kleinsten Theilchen von Verbindungen enthaltenes kleinstes Theilchen — ein Atom — des Cyans, des Chlors u. A., und anzuerkennen, dass 1 Molecül der letzteren Körper aus je 2 Atomen derselben zusammengefügt sei. Und damit wurde auch wieder eine neue Stütze der Betrachtung zu Theil, zu welcher schon vorher mehr und mehr die vorschreitende Erkenntniss flüchtiger Körper gedrängt hatte: dass für den vollkommen elastisch-flüssigen Zustand solche Gewichtsmengen verschiedener Körper — unzerlegbarer und zerlegbarer —, welche den Gewichten der physikalisch-kleinsten Theilchen oder Molecüle proportional sind, (unter denselben äusseren Umständen) gleich grosse Räume erfüllen, oder dass für jenen Zustand in gleichen Volumen verschiedener Körper eine gleiche Zahl von Molecülen der letzteren enthalten ist und die Gewichte der einzelnen Molecüle im Verhältniss der Gewichte gleicher Volume der betreffenden elastisch-flüssigen

Körper stehen. Zu der letzteren Annahme: zu dem Avogadro'schen Theorem kehrte man zurück; spät zwar aber dann ihm eine fundamentale Bedeutung zugestehend nahm man diesen, von einem genialen und seiner Zeit voraus eilenden Denker ausgesprochenen Satz als einen allgemeinen Ausdruck für eine grössere Anzahl von inzwischen im Bereiche der Chemie gewonnenen Einzelerkenntnissen an, und als eine Grundlage, von welcher aus sichere Forschung weiter geführt werden könne.

Einen ersten und vor Allem wichtigen Anhaltspunkt, Schlussfolgerungen auf die Atomgewichts-Verhältnisse verschiedener Elemente zu ziehen, gewährt die Kenntniss der relativen Moleculargewichte von Substanzen, welche ein oder ein anderes Element enthalten, und die der Beträge an je einem Element in den Moleculargewichten es enthaltender Substanzen.

Die relativen Moleculargewichte verschiedener Substanzen lassen sich dann bestimmen, wenn diese Substanzen unzweifelhaft unzersetzt in einen dem vollkommen elastisch-flüssigen mindestens sich annähernden Zustand — in einen Zustand, in welchem sie dem Mariotte'schen Gesetz und dem Gay-Lussac'schen Ausdehnungsgesetz mindestens annähernd folgen — überführbar sind und für diesen Zustand die Gewichte unter denselben äusseren Umständen gleicher Volume ermittelt werden können. Die atmosphärische Luft, ein Gemisch zweier Gasarten von so gut wie constanter Zusammensetzung, betrachten wir als mindestens nahezu in diesem Zustande befindlich danach, wie sie innerhalb weiter Grenzen dem Mariotte'schen Gesetz annähernd folgt; wir betrachten darauf hin auch die Aenderung des Drucks, welchen das constant erhaltene Volum einer gewissen Menge Luft bei sich ändernder Temperatur ausübt, und Dem entsprechend die Aenderung des Volums einer gewissen Menge Luft unter constantem Druck bei sich ändernder Temperatur als ein Maass der Temperaturänderung. Für eine andere gas- oder dampfförmige Substanz erkennen wir, dass auch sie wenigstens annähernd in dem vollkommen elastisch-flüssigen Zustande befindlich ist, d. h. dass auch sie den beiden genannten Gesetzen wenigstens annähernd folgt, daran, dass das Verhältniss der Gewichte gleicher Volume von ihr und von atmosphärischer Luft einmal unter denselben äusseren Umständen: einem bestimmten Druck P und einer bestimmten Temperatur T, das andere Mal unter abgeänderten aber wiederum für die betreffende Substanz und für Luft gleichen äusseren Umständen: einem Druck P_1 und einer Temperatur T_1 mindestens annähernd das nämliche ist, oder dass in diesem Sinne das, auf das der Luft unter gleichen äusseren Umständen bebezogene specifische Gewicht der anderen Substanz sich als (annä-

hernd) constant erweist. Die Ableitung der relativen Moleculargewichte verschiedener elastisch-flüssiger Substanzen ist nur dann möglich, wenn die specifischen Gewichte der letzteren als constante ermittelt sind; dann ist das Avogadro'sche Theorem anwendbar, nach welchem die Gewichte der einzelnen Molecüle der verschiedenen Substanzen im Verhältniss der Gewichte gleicher Volume der letzteren — im Verhältniss der specifischen Gewichte oder von Zahlen, die denselben proportional sind — stehen.

Ganz constant ist dieses Verhältniss im Allgemeinen nicht für zwei elastisch-flüssige Substanzen, so wie die letzteren in Untersuchung genommen werden können, so fern derartige Substanzen weder ganz genau den beiden genannten Gesetzen folgen, noch bei der einen und bei der anderen Substanz die Abweichungen von diesen Gesetzen für die nämliche Aenderung des Druckes und der Temperatur in demselben Sinne und demselben Betrage statthaben. Sehr genau sind auch für die meisten Substanzen die experimentalen Bestimmungen nicht, in welchem Verhältniss die Gewichte gleicher Volume von je einer dieser Substanzen und von atmosphärischer Luft für gewisse äussere Umstände stehen. Mit grösserer Schärfe ist bekannt, in welchen Verhältnissen solche Gewichte verschiedener Substanzen stehen, welche sämmtlich gleiche Gewichte Eines Elementes enthalten, oder die sich entsprechenden Gewichte von Substanzen, deren eine durch chemische Veränderung der anderen aus dieser entstehen kann. Zu solchen, auf Grund von chemischen Untersuchungen mit grosser Genauigkeit angebbaren Verhältnissen stehen nun — es ist Dies eine Consequenz des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes — die Moleculargewichts-Verhältnisse der betreffenden Substanzen in sehr einfacher Beziehung: die letzteren Verhältnisse resultiren aus den ersteren durch einfache, d. h. nach kleinen ganzen Zahlen vorzunehmende Abänderungen. Die Ergebnisse der physikalischen Untersuchungen: die Bestimmungen der specifischen Gewichte der in Betracht kommenden Substanzen brauchen nur so weit richtig zu sein, dass kein Zweifel bleibt, nach welchen kleinen ganzen Zahlen die Verhältnisse der von der Chemie erkannten Gewichtswerthe abzuändern seien: Das genügt dafür, dass man s. g. (der Ausdruck ist nicht allzu wörtlich zu nehmen) theoretisch berichtigte Moleculargewichts-Verhältnisse ableiten kann. Die Zahlen, durch welche wir die Moleculargewichts-Verhältnisse ausdrücken, lassen wir dabei besser andere sein, als diejenigen sind, welche die specifischen Gewichte elastisch-flüssiger Substanzen bezogen auf das der atmosphärischen Luft als Einheit angeben; wir wählen dazu zweckmässig andere, natürlich den letzteren proportionale Zahlen, welche eine Anknüpfung an vorher, für die Verbindungsgewichte z. B., von uns gebrauchte Zahlenwerthe ermöglichen. Solche Zahlen erhalten wir, wenn wir die die constanten specifischen Gewichte auf das der atmo-

sphärischen Luft = 1 bezogen ausdrückenden durchweg mit 28.88 multipliciren.

Es wurden vorher (S. 869) mehrere wasserstoffhaltige Verbindungen zusammengestellt, unter Angabe, welche Gewichte von ihnen je 1 Gew.-Th. Wasserstoff in sich enthalten; von fast allen ist das constante specifische Gewicht für den elastisch-flüssigen Zustand experimental ermittelt. Diesen Verbindungen wollen wir hier noch hinzufügen Wasserstoff selbst im freien Zustande, und von ihm auch 1 Gew.-Th. in Betracht ziehen; ausserdem, da jene Zusammenstellung mit der Angabe begann, dass 36.5 Gew.-Th. Chlorwasserstoff 35.5 Chlor enthalten, Aethylchlorür, von welchem 64.5 Gew.-Th. die nämliche Menge Chlor enthalten. Unter G bringt die nachstehende Uebersicht die S. 869 und die im Nächstvorhergehenden angegebenen, auf rein chemischen Untersuchungen beruhenden Gewichte für einige Substanzen; unter D die, auf das der atmosphärischen Luft als Einheit bezogenen specifischen Gewichte, wie sie experimental gefunden wurden; unter D × 28.88 die dem Vorausgeschickten entsprechenden proportionalen, also ebenfalls für gleiche Volume gefundene Gewichte ausdrückenden Zahlen, welche uns die Moleculargewichts-Verhältnisse — so genau, wie diese sich aus den experimentalen Bestimmungen der specifischen Gewichte ableiten — repräsentiren sollen; es springt sofort in die Augen, dass keine anderen als die dann angegebenen kleinen ganzen Zahlen es sind, mit welchen man die Werthe G multipliciren muss, um die genaueren Moleculargewichts-Verhältnisse, die s. g. theoretisch berichtigten Moleculargewichte zu erhalten.

	G	D	D × 28.88	Berichtigte Molec.-Gewichte
Chlorwasserstoff	36.5	1.247	36.01	36.5 = 1 × 36.5
Wasser	9	0.623	17.99	18 = 2 × 9
Ammoniak . . .	5.67	0.597	17.24	17 = 3 × 5.67
Methan	4	0.555	16.03	16 = 4 × 4
Aethan	5	1.075	31.05	30 = 6 × 5
Amylwasserstoff	6	2.483	71.71	72 = 12 × 6
Aethylen	7	0.971	28.04	28 = 4 × 7
Benzol	13	2.752	79.48	78 = 6 × 13
Aethylchlorür . .	64.5	2.219	64.09	64.5 = 1 × 64.5
Wasserstoff . . .	1	0.0693	2.00	2 = 2 × 1.

Alle in dem Nachfolgenden zu benutzenden Moleculargewichte sind in dieser Art berichtigte und durchweg sind sie da durch die in der letzten Verticalcolumne der vorhergehenden Tabelle stehenden bez.-w. durch sich anschliessende Zahlen ausgedrückt.

Kennt man, auf Grund des in dem Vorhergehenden Dargelegten, die relativen Moleculargewichte einer grösseren Anzahl von Substanzen für den elastisch-flüssigen Zustand, welche das nämliche Element ent-

halten, und die Beträge an dem gemeinsamen Element in jenen Moleculargewichten, so lässt eine Betrachtung dieser Beträge ersehen, als in welchem Verhältniss zu jenen Moleculargewichten stehend man das Atomgewicht dieses Elementes anzunehmen habe. So z. B. für den Wasserstoff die Betrachtung einer Anzahl wasserstoffhaltiger Substanzen:

1 Molec.-Gew.	wiegt	und enthält
Chlorwasserstoff	36.5 Gew.-Th.	1 Gew.-Th. Wasserstoff
Wasser	18 -	2 - -
Wasserstoff . . .	2 -	2 - -
Ammoniak . . .	17 -	3 - -
Methan	16 -	4 - -
Aethylen	28 -	4 - -
Aethylchlorür. .	64.5 -	5 - -
Aethan	30 -	6 - -
Benzol.	78 -	6 - -
Amylwasserstoff	72 -	12 - - .

Eine noch viel grössere Anzahl ihren Moleculargewichten und der quantitativen Zusammensetzung derselben nach bekannter wasserstoffhaltiger Substanzen, als sie die vorstehende Tabelle bietet, bestätigt das schon aus den da gebrachten Zahlen zu Folgernde: im Verhältniss zu den so wie angegeben ausgedrückten Moleculargewichten verschiedener Substanzen ist das Atomgewicht des Wasserstoffs H = 1 zu setzen, sofern diese Gewichtsmenge Wasserstoff die kleinste ist, welche in den Moleculargewichten wasserstoffhaltiger Substanzen vorkommt, und zugleich die grösste, von welcher Multipla nach ganzen Zahlen 1, 2, 3 . . . . in den Moleculargewichten derartiger Substanzen vorgefunden werden.

In ganz entsprechender Weise leiten sich die Atomgewichte anderer Elemente, wiederum im Verhältniss zu den Moleculargewichten von Substanzen, welche diese Elemente enthalten, ab: das des Kohlenstoffs, des Sauerstoffs, des Chlors z. B. aus den Moleculargewichten kohlenstoff-, sauerstoff-, chlorhaltiger Substanzen und der quantitativen Zusammensetzung dieser Gewichte zu C = 12, O = 16, Cl = 35.5 u. s. w.

Diese Art der Atomgewichts-Ableitung giebt für ein Element ein um so zuverlässigeres Resultat, je grösser die Zahl es enthaltender Substanzen ist, deren Moleculargewichte für jene Ableitung in Betracht genommen wurden, und je mannigfaltiger die Beträge an dem betreffenden Element in diesen Moleculargewichten sind. In je höherem Grade dem eben Hervorgehobenen entsprochen ist, um so wahrscheinlicher ist es, dass das richtige Atomgewicht des betreffenden Elementes erkennbar sei. Wäre z. B. — immer in Beziehung zu den von uns gebrauchten Moleculargewichten wasserstoffhaltiger Substanzen — das Atomgewicht des Wasserstoffs in Wirklichkeit nicht = 1, sondern kleiner: 0.5 oder 0.25 z. B., so dürfte man Angesichts der übergrossen

Anzahl wasserstoffhaltiger Substanzen, für welche man die Moleculargewichte und die Zusammensetzung der letzteren kennt, wohl erwarten dass unter ihnen auch welche seien, für die der Betrag an Wasserstoff im Moleculargewicht ein einfaches Multiplum von 0.5 bez.-w. von 0.25 wäre, ohne zugleich ein solches von 1 zu sein.

Als relativ sicher bestimmt — wenn auch nicht alle als gleich sicher bei Beurtheilung von dem eben eingenommenen Gesichtspunkt aus — sind wohl zu betrachten die Atomgewichte

H	C	N	O	S	Cl	Br	J
1	12	14	16	32	35.5	80	127,

als ziemlich sicher Fl = 19, Si = 28, P = 31, As = 75, wohl auch noch B = 11, Hg = 200 und Sn = 118, als vielleicht weniger sicher Se = 79 und Te = 128. Aber von der Ableitung des Atomgewichtes eines Elementes in solcher Weise, wie sie S. 884 für den Wasserstoff vorgenommen werden konnte, ist dann nicht mehr die Rede, wenn man nur für Eine Gruppe unzweifelhaft analoger Verbindungen des betreffenden Elementes den Betrag an dem letzteren in je 1 Moleculargewicht einer Verbindung kennt (dass z. B. in je 1 Moleculargewicht des Zinkmethyls, des Zinkäthyls und des Zinkamyls der Betrag an Zink 65, oder in je 1 Moleculargewicht des Aluminiumchlorids und der analogen Brom- und Jodverbindung der Betrag an Aluminium 54.8 ist), oder wenn man nur für eine einzige, ein gewisses Element enthaltende Substanz weiss, wie viel von jenem Element in 1 Moleculargewicht dieser Substanz enthalten ist (112 Eisen z. B. in dem Moleculargewicht des Eisenchlorids oder 52.4 Chrom in dem des Chromoxychlorids); in solchen Fällen ist nur zu ersehen, wie gross höchstens, aber nicht wie gross das Atomgewicht des in Frage stehenden Elementes zu setzen sei. Und für viele Elemente, für die wir auch nicht von Einer das eine oder das andere enthaltenden Substanz das Moleculargewicht kennen, lässt sich auch nicht einmal Das ersehen.

Bei der jetzt besprochenen Art der Atomgewichts-Ableitung ergiebt sich zunächst für jedes Element einzeln das Atomgewicht im Verhältniss zu den Moleculargewichten dieses Element enthaltender Substanzen. Die Vergleichung der auf diese Art für verschiedene Elemente einzeln erhaltenen Atomgewichte lehrt die Verhältnisse der letzteren unter einander kennen. Es handelt sich nun darum, für Elemente, deren Atomgewichte nur unsicher oder überhaupt nicht in der jetzt besprochenen Weise festgestellt werden können, auf eine andere Art zu ermitteln, in welchen Verhältnissen ihre Atomgewichte zu den in ersterer Weise mit grösserer Sicherheit abgeleiteten, auf das Moleculargewicht des Chlorwasserstoffs = 36.5 u. s. w. bezogenen Atomgewichten einer gewissen Anzahl von Elementen stehen.

Es ist darüber zu entscheiden, welches von den mehreren, auf das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit bezogenen, einem Element beilegbaren Verbindungsgewichten (vgl. S. 870 f.) diesem Element als das Atomgewicht desselben zuzuerkennen sei: welcher z. B. von den vier nach dem vorher (S. 871) Erörterten dem Gold als das Verbindungsgewicht dieses Metalles ausdrückend beilegbaren Zahlenwerthen — 65.67, 98.5, 131.33, 197 — als das Atomgewicht des Goldes, in Beziehung auf das des Wasserstoffs als Einheit, angebend anzusehen sei.

Eine Entscheidung darüber gewährt für viele Elemente das Dulong-Petit'sche Theorem.

Die specifische Wärme der starren Körper — die Wärmemenge, deren 1 Gew.-Th. eines starren Körpers behufs der Erwärmung um 1^0 bedarf, bezogen auf diejenige Wärmemenge als Einheit, welche 1 Gew.-Th. Wasser von mittlerer Temperatur zum Zweck gleicher Erwärmung nöthig hat — wächst im Allgemeinen bei steigender Temperatur und besonders beträchtlich bei solchen Temperaturen, bei welchen Erweichung des betreffenden Körpers statthat; sie nähert sich bei den meisten starren Körpern, so viel wir wissen, bei hinreichend niedrigen Temperaturen einer constanten, d. h. sie ändert sich dann bei noch weiterer Erniedrigung der Temperatur nicht mehr erheblich. Bei einer ziemlich grossen Anzahl solcher Elemente, deren Atomgewichte sich in der vorher besprochenen Weise mit grösserer Sicherheit feststellen liessen, und auch bei solchen Elementen wie Selen und Tellur, für welche die Atomgewichte in dieser Weise vielleicht nicht eben so sicher, aber doch mit einem gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit zu ermitteln waren, ergeben sich die Producte aus den Atomgewichten in die constanten specifischen Wärmen für den starren Zustand annähernd gleich; diese Producte sind nämlich, wenn auch theilweise unter sich nicht unerheblich differirend, innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen sich nahe gerückt, im Vergleich zu den viel grösseren Abständen, in welchen die Atomgewichte bez.-w. die specifischen Wärmen der nämlichen Elemente aus einander stehen. Diese Producte aus den Atomgewichten in die specifischen Wärmen können als Atomgewichts-Wärmen bezeichnet werden: sie geben — als Wärmemengen-Einheit die zur Erwärmung von 1 Gew.-Th. Wasser um 1^0 nöthige Wärmemenge angenommen — die Wärmemengen an, deren die durch die Atomgewichte ausgedrückten Quantitäten eines und des anderen Elementes (31 Gew.-Th. Phosphor, 200 Gew.-Th. Quecksilber z. B.) behufs gleicher Erwärmung bedürfen.

Es ist:

	P	S	As	Se	Br	Sn	J	Te	Hg
das Atomgewicht	31	32	75	79	80	118	127	128	200
die specif. Wärme	0.174	0.170	0.082	0.075	0.084	0.056	0.054	0.0474	0.032
d. Atomgew.-Wärme	5.4	5.4	6.2	5.9	6.7	6.6	6.9	6.1	6.4.

Nach dem Dulong-Petit'schen Theorem ist die Atomgewichts-Wärme aller Elemente annähernd gleich gross, bez.-w. ist für jedes Element das Atomgewicht so anzunehmen, dass es mit der die specifische Wärme ausdrückenden Zahl multiplicirt annähernd das nämliche Product giebt, welches die in der vorhergehenden kleinen Tabelle stehenden Elemente ergeben haben. Von den S. 886 noch einmal aufgeführten vier Zahlenwerthen, deren jeder dem Gold als Verbindungsgewicht beilegbar ist, genügt dieser Forderung, da die specifische Wärme des Goldes = 0.0324 gefunden ist, nur der letzte, 197 (es ist 197 × 0.0324 = 6.4), und er und kein anderer ist hiernach dem Gold als das Atomgewicht desselben ausdrückend beizulegen.

In entsprechender Weise sind für viele andere Elemente, deren constante specifische Wärmen für den starren freien Zustand bestimmt worden sind, die ihnen zukommenden Atomgewichte abgeleitet worden. Für die Producte aus den Atomgewichten und den specifischen Wärmen hat sich aus den an einer grossen Anzahl von Elementen gewonnenen Daten 6.4 als der ungefähre durchschnittliche Betrag ergeben. Zu der einen wichtigen Regel, welche aus dem S. 883 Dargelegten hervorgeht: das auf das der atmosphärischen Luft = 1 bezogene constante specifische Gewicht eines elastisch-flüssigen Körpers giebt bei Multiplication mit 28.88 annähernd das Moleculargewicht dieses Körpers, bezogen auf das des Chlorwasserstoffs = 36.5 oder das des Wasserstoffs = 2, welches annähernd gefundene Moleculargewicht dann so wie dort angegeben auf Grund rein chemischer Bestimmungen zu einem genaueren zu berichtigen ist, kommt uns als eine zweite wichtige Regel: die auf die specifische Wärme des Wassers = 1 bezogene constante specifische Wärme eines Elementes für den starren freien Zustand desselben giebt bei Division in 6.4 annähernd das Atomgewicht dieses Elementes, bezogen auf das des Wasserstoffs = 1, welches annähernd gefundene Atomgewicht zu einem genaueren zu berichtigen ist, indem man für es das ihm nächstkommende auf das des Wasserstoffs = 1 bezogene Verbindungsgewicht des betreffenden Elementes setzt, oder auf Grund davon, dass das berichtigte Atomgewicht entweder das, wiederum auf das des Wasserstoffs = 1 bezogene Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes oder doch ein zu dem letzteren Gewicht in einem einfachen Verhältniss stehendes sein muss. Für eine Anzahl von Elementen — Kalium, Silber, Thallium z. B. — ergab sich in dieser Weise das Atomgewicht je eben so gross, als das Aequivalentgewicht. Für eine Anzahl anderer Elemente — Magnesium, Eisen, Blei u. a. — stellte sich das Atomgewicht doppelt so gross heraus, als das je einem derselben zukommende bez.-w. beigelegt gewesene Aequivalentgewicht. Für noch andere Elemente ergab sich das Atomgewicht in wiederum anderem Verhältniss zu diesem Aequivalentgewicht, und auch da war in Folge der neuen Feststellung der

Atomgewichte die atomistische Zusammensetzung von Verbindungen anders aufzufassen als vorher, wo man auf die Atomgewichte der betreffenden Elemente nur aus vermeintlichen Aequivalenz-Verhältnissen geschlossen hatte; in frischer Erinnerung der Chemiker steht, dass auf Grund der Bestimmung der specifischen Wärmen des Indiums, des Cers, des Didyms, des Lanthans die Atomgewichte dieser Elemente $\frac{3}{2}$mal so gross, als man sie vorher angenommen hatte, zu setzen und dem entsprechend die früher als Monoxyde, als Dichloride angesehenen Verbindungen als Sesquioxyde, als Trichloride zu betrachten sind.

Die Anwendung des Dulong-Petit'schen Theorems für die Fixirung des Atomgewichts eines Elementes setzt voraus, dass die constante specifische Wärme des letzteren für den starren freien Zustand untersucht sei. Dieser Voraussetzung ist für viele Elemente nicht genügt, auch noch nicht für alle diejenigen, deren Atomgewichte in der erstbesprochenen Weise nicht festzusetzen waren. Einen Anhaltspunkt dafür, auch für Elemente, deren specifische Wärme für den starren freien Zustand nicht ermittelt ist, das Atomgewicht abzuleiten, kann das Neumann'sche Theorem gewähren, in der jetzt demselben zu gebenden Deutung und Anwendung. Verstehen wir, als Wärmemengen-Einheit wiederum (vgl. S. 886) die zur Erwärmung von 1 Gew.-Th. Wasser um 1° nöthige Wärmemenge nehmend, unter Formelgewichts-Wärmen von Verbindungen diejenigen Wärmemengen, deren die durch die Formeln von Verbindungen repräsentirten Quantitäten der letzteren ($NaCl$ = 58.5 Gew.-Th. Chlornatrium, HgO = 216 Gew.-Th. Quecksilberoxyd z. B.) behufs gleicher Erwärmung bedürfen, und die man durch Multiplication der Formelgewichte von Verbindungen mit den zugehörigen specifischen Wärmen erhält: das Neumann'sche Theorem besagt, es seien die Formelgewichts-Wärmen atomistisch analog zusammengesetzter und formulirter starrer Verbindungen annähernd gleich gross. Die Formelgewichts-Wärmen der Monochloride RCl von Metallen sind z. B. = 12-13, die der Dichloride RCl_2 = 18-19. In Anwendung des Neumann'schen Theorems für die Entscheidung, welches Atomgewicht man einem Element beilegen soll, hat man für Verbindungen dieses Elementes die atomistischen Formeln so zu schreiben, dass sich die Formelgewichts-Wärmen (annähernd) eben so gross ergeben, wie für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen aus Elementen, deren Atomgewichte bereits festgestellt sind. Für das Baryum, dessen specifische Wärme für den starren freien Zustand noch nicht experimental bestimmt ist, kann es z. B. hiernach als unentschieden angesehen werden, ob sein Atomgewicht (wie z. B. das des Lithiums oder des Thalliums, nach den specifischen Wärmen dieser Metalle) eben so gross wie sein Aequivalentgewicht 68.5 zu setzen oder durch eine zu dieser Zahl in einem einfachen Verhältniss stehende, etwa (wie z. B. bei dem Calcium oder dem Blei, gleichfalls

auf Grund der specifischen Wärmen dieser Metalle) durch die das Doppelte des Aequivalentgewichtes betragende Zahl — dann also 137 — auszudrücken sei. Die specifische Wärme des Chlorbaryums, welche = 0.090 bestimmt ist, entscheidet dem Neumann'schen Theorem gemäss für das Letztere. Das Chlorbaryum kann nicht Ba Cl (wo Ba = 68.5 wäre) mit dem Formelgewicht 104 sein, weil sich hierfür die Formelgewichts-Wärme zu 104 × 0.090 = 9.36 ergäbe, ganz abweichend von der sonst für Monochloride RCl geltenden, wie schon bemerkt 12-13 betragenden; das Chlorbaryum ist $BaCl_2$ (wo Ba = 137) mit dem Formelgewicht 208, weil sich hierfür die Formelgewichtswärme zu 208 × 0.090 = 18.7 ergiebt, ganz übereinstimmend mit der sonst für Dichloride RCl_2 geltenden, wie bereits bemerkt 18-19 betragenden.

Nachdem Regnault schon vorher auf etwas Dem Entsprechendes für Legirungen aufmerksam gemacht hatte, die nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzt sind (unter Annahme solcher Atomgewichte für die in die Zusammensetzung der Legirungen eingehenden Metalle, wie sie zu den specifischen Wärmen der letzteren passen), hob Garnier eine bei Betrachtung einiger Reihen eigentlich chemischer Verbindungen unter einem anderen Gesichtspunkt, als der zur Aufstellung der bisher erörterten Theoreme veranlassende war, sich ergebende Regelmässigkeit hervor, welche gleichfalls für die Fixirung des Atomgewichts eines Elements verwerthet werden kann; und namentlich Cannizzaro hat diese Regelmässigkeit, auf welche hin er einer Anzahl von Elementen die jetzt denselben zuerkannten Atomgewichte beilegte, zu Beachtung gebracht. Das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem — bezeichnen wir so Das, um was es sich hier handelt — besagt: für mehrere Reihen von Verbindungen ergiebt sich bei Division der Formelgewichts-Wärme je einer Verbindung durch die Anzahl der in der Formel stehenden elementaren Atome ein Quotient, welcher der für viele Elemente gefundenen Atomgewichts-Wärme, 6.4 ungefähr, nahe kommt. Wir haben z. B., beschränken wir uns auf die wenigen bereits benutzten Chlorverbindungen von Metallen:

		d. Formelgew.-Wärme	d. Quotient
für Monochloride	RCl	12-13 : 2	= 6.0-6.5,
- Dichloride	RCl_2	18-19 : 3	= 6.0-6.3.

Welches Atomgewicht einem Element, z. B. wiederum dem Baryum, zuzuschreiben sei, entscheidet sich dann einfach danach, es sei das Atomgewicht so anzunehmen, dass für die mit ihm formulirten Verbindungen des betreffenden Elements der eben besprochenen Regelmässigkeit genügt werde. Das Atomgewicht des Baryums kann nicht = 68.5 sein, weil für Chlorbaryum, dann Ba Cl, die Formelgewichts-Wärme 9.36 bei Division durch 2 den von 6.4 ganz abweichenden Quotient 4.7 ergiebt; das Atomgewicht des Baryums ist = 137 zu

setzen, weil für Chlorbaryum, dann $BaCl_2$, die Formelgewichts-Wärme 18.7 bei Division durch 3 den Quotient 6.2 ergiebt.

Die beiden zuletzt erörterten Regelmässigkeiten haben sich später in weiterem Umfang wiedergefunden, als der durch die Verbindungen, an welchen sie zuerst nachgewiesen und bestätigt wurden, bezeichnete war. Die in dem Neumann'schen Theorem ihren Ausdruck findende ergab sich zunächst für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen von ähnlichem chemischem Charakter: basische Oxyde z. B., auch noch gewisse Aehnlichkeiten im chemischen Verhalten zeigende Schwefelverbindungen oder Halogenverbindungen, analoge Salze einer Säure oder Salze atomistisch analog zusammengesetzter Säuren. Später wurde erkannnt, dass auch atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen von ganz unähnlichem chemischem Charakter annähernd gleich grosse Formelgewichts-Wärmen zukommen: dem wolframsauren Kalk $CaWO_4$ und dem überchlorsauren Kali $KClO_4$ oder dem übermangansauren Kali $KMnO_4$ z. B.; dem Eisenoxyd Fe_2O_3 oder dem Antimonoxyd Sb_2O_3 und dem chlorsauren Kali $KClO_3$ und dem arsensauren Kali $KAsO_3$; dem Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 und dem chromsauren Kali K_2CrO_4 u. a. Die in dem Garnier-Cannizzaro-schen Theorem ihren Ausdruck findende Regelmässigkeit ergab sich zunächst für einfachere Verbindungen, namentlich von halogenen Elementen mit Metallen; sie wurde wiedergefunden für complicirter zusammengesetzte Verbindungen wie z. B. für die sog. Doppelverbindungen ZnK_2Cl_4 und PtK_2Cl_6.

Selbstverständlich würde es für die Anwendbarkeit der hier besprochenen Methoden, auf Grund der specifischen Wärmen starrer Substanzen die Atomgewichte von Elementen abzuleiten, von grossem Vortheil sein, wäre die durch das Dulong-Petit'sche Theorem ausgedrückte Beziehung zwischen den specifischen Wärmen und den Atomgewichten bei Elementen, wären die durch das Neumann'sche und das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem ausgedrückten Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen und den durch die atomistisch geschriebenen Formeln repräsentirten Gewichten bei Verbindungen ganz allgemein gültig. Aber Das sind diese Beziehungen — nach den bei niedrigeren Temperaturen ausgeführten, bei zugänglicheren Temperaturen ausführbaren Bestimmungen der specifischen Wärmen — sämmtlich nicht.

Für den Kohlenstoff, für welchen man bei dessen Schwerschmelzbarkeit eine der gewöhnlichen nahe kommende Temperatur als eine zur Ermittelung der constanten specifischen Wärme geeignete hätte betrachten dürfen, ergaben die Versuche eines auch in solchen Bestimmungen ausgezeichneten Forschers die specifische Wärme zwischen etwa 8° und 98° für verschiedene Zustände des genannten Elements verschieden: die des Graphits = 0.200, die des Diamants = 0.147;

nach der ersteren Zahl ist für das Atomgewicht des Kohlenstoffs C = 12 die Atomgewichts-Wärme = 2.4, nach der letzteren = 1.8, das eine wie das andere Mal viel kleiner, als die S. 886 für eine Anzahl von Elementen gefundenen Atomgewichts-Wärmen und als die im Durchschnitt aus den Resultaten für eine noch grössere Zahl von Elementen zu 6.4 abgeleitete Atomgewichts-Wärme. Auch für Bor und für Silicium haben die, wenn gleich nicht mit ganz reinen Präparaten vorgenommenen Bestimmungen der specifischen Wärmen innerhalb der eben angegebenen Temperaturgrenzen erkennen lassen, dass da für diese Elemente die Atomgewichts-Wärmen beträchtlich kleiner sind, als für die grosse Zahl derer, bei welchen das Dulong-Petit'sche Theorem sich bestätigt. Und Aehnliches ergeben die Atomgewichts-Wärmen auch anderer Elemente, so wie die ersteren in bald noch einmal zu erwähnender Weise indirect (aus den Formelgewichts-Wärmen von Verbindungen) abzuleiten sind. — Das Neumann'sche Theorem ist nicht allgemein zutreffend. Die Formelgewichts-Wärmen atomistisch analog zusammengesetzter Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Metallen X, deren Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechen, sind zwar annähernd gleich gross, aber bemerklich kleiner sind die atomistisch analog zusammengesetzter Sauerstoffverbindungen solcher Metalle, und wiederum kleiner als die letzteren Formelgewichts-Wärmen ist die einer atomistisch analog zusammengesetzten Sauerstoffverbindung des Siliciums. Es ist die Formelgewichts-Wärme:

von Verbindungen	XCl, XBr, XJ .	13	ungefähr
- -	XO	10.4	-
von Verbindungen	XCl_2, XBr_2, XJ_2	19.2	ungefähr
- -	XO_2	14.4	-
-	SiO_2	11.3	- .

Die Formelgewichts-Wärmen vieler Verbindungen, welche auf 3 Sauerstoffatome 2 andersartige Atome enthalten, sind annähernd gleich gross, aber beträchtlich kleiner sind die Formelgewichts-Wärmen derartiger Verbindungen, wenn das eine der beiden letzteren Atome ein Kohlenstoffatom ist, und noch kleiner ist die Formelgewichts-Wärme der doch auch atomistisch analog zusammengesetzten Borsäure. Es ist die Formelgewichts-Wärme

von	Fe_2O_3, $FeTiO_3$, $AsKO_3$, NKO_3	25	ungefähr
-	$CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $BaCO_3$	20	-
-	B_2O_3	17	- .

Wenn das Neumann'sche Theorem noch zutrifft für die atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen Fe_3O_4 und K_2CrO_4, deren Formelgewichts-Wärmen annähernd gleich gross, 36 ungefähr, sind, so bewährt es sich doch nicht für das gleichfalls atomistisch

analog zusammengesetzte borsaure Blei PbB_2O_4, dessen Formelgewichts-Wärme nur gegen 27 beträgt. Die Gültigkeit des Neumann-schen Theorems bestätigt sich in keiner Weise für die zwei atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen Kupferoxydul Cu_2O und Wasser (starres) H_2O; die Formelgewichts-Wärme jenes Oxyduls ist nahezu = 16, die des Eises zu 8.6 oder wenig grösser bestimmt worden. — Und was hier an Einzelangaben anzuführen war, lässt auch leicht ersehen, dass das Garnier-Cannizaro'sche Theorem keineswegs allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Dividirt man in die Formelgewichts-Wärme eines Oxydes, und namentlich in die der Kieselsäure, oder in die eines kohlensauren Salzes oder des erwähnten borsauren Blei's oder des (starren) Wassers mit der Anzahl der in der betreffenden Formel stehenden elementaren Atome, so erhält man in jedem dieser Fälle einen Quotient, welcher von der für viele Elemente gefundenen Atomgewichts-Wärme, 6.4 ungefähr, erheblich abweicht oder ganz verschieden ist.

Bezüglich Dessen, ob die drei besprochenen Theoreme zutreffen oder nicht, findet ein gewisser Zusammenhang statt, darauf beruhend, dass keineswegs die Atomwärmen aller Elemente bei solchen Temperaturen, bei welchen die Elemente sich — isolirt oder in starren Verbindungen — in wirklich starrem (nicht etwa in erweichtem) Zustand befinden, annähernd gleich gross sind, und in welchen Beziehungen die Formelgewichts-Wärmen starrer Verbindungen zu den Atomgewichts-Wärmen der in den letzteren enthaltenen Elemente stehen. Directe Bestimmungen der constanten specifischen Wärmen der isolirten Elemente haben die Atomgewichts-Wärmen des Schwefels und des Phosphors (vgl. S. 886) merklich kleiner, = 5.4, ergeben, als die, im Durchschnitt etwa 6.4 betragenden vieler anderer Elemente; die Atomgewichts-Wärme ist für den isolirten Kohlenstoff bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur = 1.8 oder wenig grösser, für das Silicium = 4 ungefähr und für das Bor gegen 3. Indirect leiten sich, auch für eine der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur, die Atomgewichts-Wärmen mehrerer anderer Elemente, so wie diese da in starren Verbindungen enthalten sind, gleichfalls in erheblich kleineren Beträgen als 6.4 etwa ab: die des Sauerstoffs z. B. = 4 und die des Wasserstoffs = 2.3 ungefähr; und für diese Elemente ist anzunehmen, dass sie auch, könnte man sie bei der nämlichen Temperatur isolirt im starren Zustand auf ihre specifischen Wärmen untersuchen, dieselben Atomgewichts-Wärmen wie die eben genannten ergeben würden, ebenso wie die in gleicher Weise für das Jod, den Schwefel, den Kohlenstoff u. a. indirect abgeleiteten Atomgewichts-Wärmen mit den aus directer Ermittelung der specifischen Wärmen dieser Elemente für die letzteren folgenden übereinstimmen. Die indirecte Ableitung der Atomgewichts-Wärmen von Elementen für den

starren Zustand der letzteren ist darauf hin möglich, dass die Formelgewichts-Wärmen starrer Verbindungen sich einfach aus den Atomgewichts-Wärmen der darin enthaltenen Elemente zusammensetzen, die Summen derselben sind [1]). Bestehen mehrere Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung nur aus solchen Elementen, deren Atom-

---

[1]) Zieht man, die Atomgewichts-Wärme eines Metalls $X = 6.4$ ungefähr setzend, ab von der Formelgewichts-Wärme

	von $XJ = 13$ ungef.	von $XS = 12$ ungef.
die Atomgewichts-Wärme	- $X = 6.4$ -	- $X = 6.4$ -
so bleibt		
die Atomgewichts-Wärme	- $J = 6.6$ -	- $S = 5.6$ -

in naher Uebereinstimmung mit den aus der directen Ermittelung der specifischen Wärmen folgenden Atomgewichts-Wärmen (vgl. S. 886) dieser Elemente.

Zieht man, ganz entsprechend, ab von den Formelgewichts-Wärmen

	v. $XO = 10.4$ ungef.	v. $XO_2 = 14.4$ ungef.	v. $X_2O_3 = 25$ ungef.
d. At.-Gew.-W.	- $X = 6.4$ -	- $X = 6.4$ -	- $X_2 = 12.8$ -
so bleibt			
d. At.-Gew.-W.	- $O = 4$ -	- $O_2 = 8$ -	- $O_3 = 12.2$ -
		oder $O = 4$ -	- $O = 4$ -

Zieht man nun unter Benutzung des so erlangten Resultates bezüglich der Atomgewichts-Wärme des Sauerstoffs in starren Verbindungen desselben ab von der Formelgewichts-Wärme

von $H_2O = 8.6$ ungefähr
die Atomgewichts-Wärme - $O = 4$ -

so bleibt für H_2 4.6 oder als Atomgewichts-Wärme des Wasserstoffs für H 2.3 ungefähr.

Die in dieser Weise für Sauerstoff und Wasserstoff indirect abgeleiteten Atomgewichts-Wärmen können nicht darauf Anspruch machen, dass sie als sehr genau bestimmte betrachtet werden. Abgesehen davon, dass die specifische Wärme der nämlichen starren Substanz für nahezu die nämliche Temperatur von verschiedenen Beobachtern etwas verschieden gefunden worden ist, sind die Formelgewichts-Wärmen der Glieder je einer Gruppe von atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen — der einzelnen Verbindungen XO z. B. — sich ja, auch wenn sie als dem Neumann'schen Theorem entsprechend anzusehen sind, nicht genau sondern nur annähernd gleich, und ist also die im Durchschnitt für je eine solche Gruppe anzugebende Formelgewichts-Wärme nur eine ungefähre; es verhält sich ähnlich mit den Atomgewichts-Wärmen der als dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechend anzusehenden Metalle X. Was an Unsicherheit für diese Data vorhanden ist, concentrirt sich auf den bei der Subtraction bleibenden verhältnissmässig kleinen Rest, welcher die Atomgewichts-Wärme des Sauerstoffs und dann die des Wasserstoffs angeben soll. Immerhin aber scheint mir diese Art der Ableitung der Atomgewichts-Wärme des Wasserstoffs in starren Verbindungen — die Atomgewichts-Wärme ist für dieses Element, da $H = 1$, zugleich die specifische Wärme — ein verlässigeres Resultat zu ergeben, als die mehrfach versuchte, die Atomgewichts-Wärme oder specifische Wärme des starren Wasserstoffs abzuleiten aus der Vergleichung der specifischen Wärmen des reinen Palladiums und des mit occludirtem Wasserstoff beladenen, da in dem letzteren Präparat der Gehalt an Wasserstoff dem Gewicht nach nur ein sehr kleiner ist und der Einfluss der Concentrirung der Unsicherheiten in den Vergleichungsdaten auf einen so kleinen Rest sich vervielfacht geltend machen muss. Die in der letztbesprochenen Weise für die specifische bez.-w. die Atomgewichts-Wärme des starren Wasserstoffs abzuleitenden Werthe sind denn auch recht stark auseinandergehend gefunden: von Roberts u. Wright (Journ. of the Chem. Society [2] XI, 112; 1878) nach verschiedenen Versuchen wechselnd zwischen 4 und über 9, von Dewar (Philosophical Magazine [4] XLVII, 334; 1874) zwischen gegen 4 und gegen 6; nach einer gerade jetzt veröffentlichten Mittheilung (Bulletin de la Société chimique XXXI, 197; 1879) hat Beketoff aus seinen Ver-

gewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem entsprechend annähernd gleich gross, = 6.4 etwa sind, so müssen für sie, für $X_x Y_y$ und $X_x^1 Y_y$: für AgJ und CuJ oder für $X_x Y_y$ und $X_x Y_y^1$: für $PbBr_2$ und PbJ_2 z. B., die Formelgewichts-Wärmen annähernd gleich gross sein — für solche Verbindungen und speciell für die eben angegebenen Beispiele annähernd = $(x + y) \times 6.4$; das Neumann'sche Theorem und auch das Garnier-Cannizzaro'sche wird zutreffen. Ist in atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen ein Element Z enthalten, dessen Atomgewichts-Wärme dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht entspricht, — Sauerstoff z. B. — in gleicher Atomanzahl in den verschiedenen Verbindungen, in $X_x Z_z$ und $X_x^1 Z_z$: SnO_2 und TiO_2 z. B., Elementen gegenüber deren Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem gemäss sind, so wird für diese Verbindungen das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem sich nicht mehr bestätigen; für sie werden noch in Einklang mit dem Neumann-schen Theorem die Formelgewichts-Wärmen unter einander übereinstimmen, aber nicht mit den Formelgewichts-Wärmen der atomistisch analog zusammengesetzten vorher besprochenen Verbindungen: $PbBr_2$ und PbJ_2 z. B., sondern im Vergleich zu diesen werden sie Dem entsprechend kleiner sein, um wie viel die Atomgewichts-Wärme des das Dulong-Petit'sche Theorem nicht bestätigenden Elementes kleiner ist als die der mit diesem Theorem in Einklang stehenden Elemente, und wie viele Atome des ersteren Elementes in der einen Gruppe von Verbindungen stehen an der Stelle von eben so vielen Atomen von Elementen der letzteren Art in der anderen Gruppe von Verbindungen. Die Abweichung von dem Garnier-Cannizzaro'schen Theorem und, Verbindungen wie $PbBr_2$, HgJ_2 z. B. gegenüber, die vom Neumann'schen Theorem wird noch grösser sein für Verbindungen wie SiO_2, in welchen noch ein zweites dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht entsprechendes Element enthalten ist. Und ganz mit dem eben Gesagten in Einklang ist im Vergleich mit der Formelgewichts-Wärme von Fe_2O_3, $FeTiO_3$ u. a. die von $FeCO_3$, $MgCO_3$ u. a. kleiner, und noch kleiner die von B_2O_3 (vgl. S. 891). Die drei Theoreme, welche als Anhaltspunkte für die Fixirung der Atomgewichte von Elementen gewährend hier erörtert wurden, wären dann allgemein gültig und für die Entscheidung bezüglich der den verschiedenen Elementen beizulegenden Atomgewichte ganz verlässig, wenn alle Elemente

---

suchen den Werth 5.9 abgeleitet. Dafür, dass bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur die Atomgewichts-Wärme des in starren Verbindungen enthaltenen Wasserstoffs = 2.3, die des Sauerstoffs = 4, die des Kohlenstoffs = 1.8 sei, d. h. je einen dem angegebenen sich nähernden Werth habe, spricht noch, wie mit diesen Werthen für eine grosse Zahl diese Elemente enthaltender, namentlich auch organischer Verbindungen sich die Formelgewichts-Wärmen und daraus die specifischen Wärmen in befriedigender Uebereinstimmung mit den directen Ermittelungen der letzteren berechnen (vgl. Annalen der Chemie, III. Suppl.-Bd., 384; 1864).

im starren Zustand dem Dulong-Petit'schen Theorem gemäss annähernd gleich grosse Atomgewichts-Wärmen, sagen wir 6.4, besässen und die Formelgewichts-Wärmen aller Verbindungen $X_x Y_y Z_z \ldots$, $= (x + y + z \ldots) \times 6.4$ wären.

In der neueren Zeit sind bekanntlich einige bis dahin zugegebene Ausnahmen von dem Dulong-Petit'schen Theorem in gewissem Sinne beseitigt worden, namentlich die den Kohlenstoff betreffende. Von ganz niedriger Temperatur, — 50° an, wächst die specifische Wärme des durchsichtigen Kohlenstoffs: des Diamants und die bei jener Temperatur sehr beträchtlich grössere des undurchsichtigen: des Graphits und der amorphen Kohle bei steigender Temperatur rasch, und die Differenz zwischen diesen beiden specifischen Wärmen nimmt dabei ab; von etwa + 600° an, wo die specifische Wärme der beiden genannten Modificationen des Kohlenstoffs die nämliche geworden ist, ändert sich dieselbe bei noch weiterer Steigerung der Temperatur langsamer, sich einer, bei + 1000° etwa erreichten als constant zu betrachtenden nähernd, welcher als Atomgewichts-Wärme des Kohlenstoffs der dem Dulong-Petit'schen Theorem in dem nämlichen Maasse, wie bei Schwefel und bei Phosphor (vgl. S. 886), annähernd gemässe Werth 5.5 entspricht. Bei hoher Temperatur tritt für den Kohlenstoff Das ein, was für andere Elemente: den Phosphor oder das Selen z. B., bei niedriger Temperatur eintritt: annähernd constante specifische Wärme, die dann für verschiedene Modificationen des betreffenden Elementes gleich gross ist (der gewöhnliche blassgelbe Phosphor zeigt gegen + 30° hin eine beträchtlich grössere specifische Wärme als der rothe, aber die Differenz der specifischen Wärmen dieser beiden Modificationen ist nach Dem, was jetzt vorliegt, bei etwa — 40° erheblich verringert, und bei noch niedrigeren Temperaturen wohl ganz zurücktretend; zwischen + 80° und + 20° ist die specifische Wärme des amorphen Selens beträchtlich grösser als die des krystallinischen, aber zwischen + 8° und — 20° mit der letzteren übereinstimmend). Aehnlich wie der Kohlenstoff verhalten sich das Bor und das Silicium, im Gegensatz zu anderen Elementen wie z. B. das Kalium und das Natrium; für diese Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur weich sind und da eine allzugrosse specifische Wärme ergeben würden, hat man dieselbe unterhalb 0°, wo die genannten Metalle wirklich starr sind, bestimmen müssen, um die constanten specifischen Wärmen zu erfahren, welche dem Dulong-Petit-schen Theorem entsprechende Atomgewichts-Wärmen ergeben; für das Bor ist erst oberhalb + 600°, für das Silicium oberhalb + 200° etwa die specifische Wärme constant, und dieser constanten specifischen Wärme entspricht, in annäherndem Einklang mit dem Dulong-Petit'schen Theorem, die bei dem ersteren Element dann 5.5, die bei dem letzteren dann 5.7 betragende Atomgewichts-Wärme.

Die Vermuthung liegt nahe, dass es ebenso wie für einige Elemente, welche bei niedrigen Temperaturen sich bezüglich ihrer Atomgewichts-Wärmen dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht fügen, aber Dies doch bei angemessen erhöhten Temperaturen thun, auch für Verbindungen sein möge, für welche bei niedrigen Temperaturen das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem nicht zutrifft und die da bei Vergleichung mit anderen atomistisch analog zusammengesetzten Verbindungen das Neumann'sche Theorem nicht bestätigen; solche Verbindungen, Elemente der vorbezeichneten Art enthaltend, bekämen erst bei angemessen höheren Temperaturen ihre constanten specifischen und die entsprechenden Formelgewichts-Wärmen, und würden dann die bisher vermisste Unterordnung unter die genannten Theoreme ergeben. Es ist in der That ganz wahrscheinlich, dass bei höheren Temperaturen, bei welchen die Atomgewichts-Wärme des Kohlenstoffs grösser ist, als bei niedrigeren, auch die Formelgewichts-Wärmen kohlensaurer Salze XCO_3 grösser seien, als bei niedrigeren, und den Formelgewichts-Wärmen der Verbindungen X_2O_3 (Fe_2O_3, $FeTiO_3$ u. s. w.) näher kommen. Aber abgesehen davon, dass mehrere kohlensaure Salze schon Zersetzung erleiden werden, bevor die für das Zutreffen des Neumann'schen Theorems erforderliche Vergrösserung ihrer specifischen und damit ihrer Formelgewichts-Wärmen durch Temperaturerhöhung erreicht ist, würde auch für die Sauerstoffverbindungen X_2O_3, weil sie bei einer der gewöhnlichen nahekommenden Temperatur den Sauerstoff mit einer dem Dulong-Petit'schen Theorem nicht gemässen Atomgewichts-Wärme enthalten, Vergrösserung der Formelgewichts-Wärme mit steigender Temperatur bis zu einer gewissen Grenze in Aussicht zu nehmen sein; und wenn in Verbindungen von diesem atomistischen Zusammensetzungsverhältniss an der Stelle von X gar kein dem Dulong-Petit'schen Theorem sich unterordnendes Element enthalten ist, müsste die Vergrösserung der Formelgewichts-Wärme bis zu dieser Grenze noch viel beträchtlicher sein. Bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur ist die Formelgewichts-Wärme von $B_2O_3 = 17$, die von Verbindungen $XCO_3 = 20$, die von Verbindungen $X_2O_3 = 25$ ungefähr; die Formelgewichts-Wärmen aller dieser Verbindungen müssten (vgl. S. 894 f.) $= 5 \times 6.4 = 32$ ungefähr sein, wenn sich für sie das Garnier-Cannizzaro'sche Theorem und bei Vergleichung derselben unter einander und mit Verbindungen von der Art wie X_2J_2 das Neumann'sche Theorem bewähren sollte. Was für das Kupferoxydul Cu_2O (dessen Formelgewichts-Wärme bei einer der gewöhnlichen nahe kommenden Temperatur = 16) etwa noch gehofft werden könnte, ist für das Eis H_2O (dessen Formelgewichts-Wärme zwischen -21^0 und $-2^0 = 8.6$ ermittelt ist) nicht zu hoffen: dass bei angemessen hoher Temperatur die Formelgewichts-Wärme der einen und der an-

deren Verbindung für den starren Zustand derselben zu $3 \times 6.4 = 19$ ungefähr zu bestimmen sei. Alles Dies, was für die allgemeine Gültigkeit der hier besprochenen Theoreme vorauszusetzen wäre, lässt sich nicht realisiren und nicht wie etwas factisch Statthabendes in Betracht nehmen.

Ich habe die drei Theoreme, welche für die Fixirung der Atomgewichte von Elementen auf Grund von Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen starrer Körper und den Atomgewichten der letzteren oder den ihrer atomistischen Zusammensetzung entsprechenden Formelgewichten in Anwendung gekommen sind, ausführlich besprochen, weil auf sie hin die Atomgewichte einer grossen Zahl von Elementen so, wie es jetzt geschieht, angenommen worden sind; die jüngere Generation denkt allerdings nur wenig mehr daran, auf was hin die von ihr als festgestellt anerkannten Atomgewichte aller einzelner Elemente aufgekommen sind. Alle diese Theoreme sind, mindestens so weit es sich um ihre Prüfung an und um die in der eben angegebenen Richtung zu versuchende Benutzung von Ermittelungen der specifischen Wärme, die bei zugänglicheren Temperaturen ausführbar sind, handelt, nicht allgemein gültig. Deshalb brauchen die auf Grund dieser Theoreme abgeleiteten Atomgewichte, welche jetzt gebraucht werden, nicht unrichtige zu sein; auch mit nicht allgemein gültigen Hülfsmitteln lässt sich Richtiges finden. Aber eine Controle dafür, dass das Gefundene das Richtige sei, ist doch wünschenswerth, und dazu, dass man sich nach einem, eine solche Controle für Atomgewichts-Feststellungen gewährenden weiteren Anhaltspunkt umsehe, drängt noch ein Anderes: dass es Elemente giebt, für welche die zwei bisher erörterten Hülfsmittel zur Erkenntniss, in welchen Verhältnissen ihre Atomgewichte unter einander bez.-w. zu den bereits sicherer festgestellten anderer Elemente stehen, nicht anwendbar sind. Derartige Elemente sind — abgesehen von solchen, für welche oder für Verbindungen von welchen die specifischen Wärmen nur unsicher ermittelt sind — z. B. Yttrium und Thorium..

Einen ein drittes Hülfsmittel zu dieser Erkenntniss abgebenden Anhaltspunkt gewährt uns der Isomorphismus. Aus dem Isomorphismus von zwei Verbindungen können wir bei Kenntniss der quantitativen Zusammensetzung derselben eine Schlussfolgerung darauf ziehen, in welchem Verhältniss die Atomgewichte des einen in der einen und des anderen dafür in der anderen Verbindung enthaltenen Elementes stehen; wir können dann, wenn das Atomgewicht des einen Elementes in Beziehung zu dem des Wasserstoffs bekannt ist, das bis dahin unbekannte Atomgewicht des anderen Elementes eben so bezogen ableiten.

Als erste Frage wirft sich hier natürlich die auf: welche Verbindungen sind isomorphe? Darauf wird, wie bekannt, gewöhnlich die Antwort gegeben: Verbindungen von gleicher oder annähernd gleicher Krystallform und analoger Zusammensetzung.

Von den zwei Attributen, welche hiernach Verbindungen dafür, dass sie isomorphe zu nennen seien, zukommen sollen, ist das eine: die Krystallform, und dass dieselbe für die betreffenden Verbindungen eine übereinstimmende sei, als etwas Thatsächliches festzustellen; das andere: die analoge Zusammensetzung, so fern darunter analoge atomistische Zusammensetzung verstanden ist, nur durch Schlussfolgerung auf Grund der Kenntniss der quantitativen Zusammensetzung der betreffenden Verbindungen und der Atomgewichte der darin enthaltenen Elemente: wie entweder diese Atomgewichte bereits anderweitig bestimmt sind oder wie sie anzunehmen seien.

Der Nachweis der Analogie der atomistischen Zusammensetzung, handelt es sich um die der Molecüle der in Betracht kommenden Substanzen, kann unsicher sein, selbst bei Verbindungen, für deren Elemente die denselben zukommenden Atomgewichte bekannt sind. Man braucht nur daran zu denken, dass wir über die Moleculargewichte krystallisirter Substanzen so gut wie Nichts wissen, dass unsere Formeln kaum mehr als die atomistischen Zusammensetzungsverhältnisse angeben, dass von diesen Formeln die Molecularformeln Multipla nach uns unbekannten Zahlen sein können (Kalkspath $Ca_xC_xO_{3x}$, Aragonit $Ca_yC_yO_{3y}$ z. B.), dass die Vervielfachung der Formel einer Verbindung gegenüber der Formel einer anderen beide als atomistisch analog zusammengesetzte Molecüle besitzend erscheinen lassen kann, während Dies nach den den nämlichen Verbindungen gewöhnlich beigelegten Formeln nicht der Fall wäre (ich erinnere an die gleich krystallisirten Substanzen Rutil und Zirkon, deren Formeln TiO_2 und $ZrSiO_4$ geschrieben nicht analoge, $TiTiO_4$ und $ZrSiO_4$ geschrieben analoge sind).

Uebereinstimmung der Krystallform verschiedener Verbindungen zeigt an sich für die letzteren nicht Analogie der atomistischen Zusammensetzung an. Am Wenigsten — wo möglich — im regulären System, wo jede Form bei den verschiedenartigst zusammengesetzten Substanzen — das Oktaëder z. B. bei Diamant, Chlornatrium NaCl, Zinkkaliumcyanid ZnK_2Cy_4, Zinnkaliumchlorid SnK_2Cl_6, salpetersaurem Baryt, Alaun u. s. w. — ganz die nämliche Physiognomie hat; an dieser erkennen bez.-w. unterscheiden wir gleichgefärbte oktaëdrisch krystallisirte Substanzen ganz verschiedener Art mit dem Auge eben so wenig, wie gleichgefärbte Gänse oder Schafe, und dass wir es im ersteren Fall nicht können, beruht nicht etwa auf unzureichender Uebung des Sinns für Physiognomien, die in Fällen der letzteren Art ein Gänsemädchen oder einen Schäfer auch gleichgefärbte Indi-

viduen der Heerde unterscheiden lassen kann. In den anderen Systemen geben bestimmte Winkel den einzelnen Formen bestimmte Physiognomien; die als gewöhnlichste am Zirkon vorkommende Pyramide erkennen wir z. B. wieder am Rutil, die Züge des Spaltungs-Rhomboëders des Kalkspaths an den Krystallen des salpetersauren Natrons, an den Krystallen des sauren schwefelsauren Kalis eine ganz ähnliche rhombische Pyramide, wie die an dem aus Lösungen krystallisirten Schwefel sich zeigende ist. Das Zusammenvorkommen bestimmter Formen in einer gewissen Art, zusammen mit den diesen Formen zugehörigen Winkeln, lässt Krystalle einer Substanz einen ihnen eigenthümlichen Habitus besitzen, welcher auch Krystallen verschiedener Substanzen gemeinsam sein kann; davon, wie die Krystalle des wasserhaltigen Cadmiumsulfates $3(CdSO_4) + 8H_2O$ aussehen, kann der Chemiker dem Mineralogen eine Vorstellung vermitteln durch die Angabe, der Habitus derselben erinnere stark an den der Krystalle des in der Richtung der Klinodiagonale verlängert ausgebildeten Orthoklases. Aber auch, wenn Verbindungen in Systemen krystallisiren, innerhalb deren die Krystallgestalten deutlicher individualisirt sind als innerhalb des regulären, findet sich bekanntlich keineswegs bei solchen Verbindungen, welchen in dieser Weise als ähnliche oder übereinstimmende charakterisirte Krystallgestalt zukommt, Analogie der atomistischen Zusammensetzung.

Dass Gleichheit der Krystallgestalt im regulären System Analogie der atomistischen Zusammensetzung nicht anzeigt, ist schon durch die vorhin angeführten Beispiele in Erinnerung gebracht, und gleich hier mag erwähnt werden, dass da die Uebereinstimmung der Krystallgestalten selbst für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen seit lange noch nicht als wahren Isomorphismus erweisend betrachtet worden ist. Aber auch in den anderen Systemen können Verbindungen, die wir als nicht atomistisch analog zusammengesetzte ansehen müssen, sehr übereinstimmende Krystallform besitzen. Nahe übereinstimmende quadratische Pyramiden (mit Seitenkanten-Winkeln zwischen 84° und 86° und Endkanten-Winkeln zwischen 123° und 122° etwa) finden sich, grosse Aehnlichkeit der Krystallgestalten bedingend, am Rutil TiO_2, am Zirkon $ZrSiO_4$, am Strontianhydrat $SrO + 9H_2O$, am sauren phosphorsauren Kali KH_2PO_4, am chlorsauren Silber $AgClO_3$ z. B. Nahe übereinstimmende hexagonale Pyramiden (mit Seitenkanten-Winkeln zwischen 122° und 125° und Endkanten-Winkeln von 128° etwa) finden sich an Zinkoxyd ZnO, an der Thonerde Al_2O_3, am Schwefelcadmium CdS, am Jodsilber AgJ, am Campher $C_{10}H_{16}O$; nahe übereinstimmende Rhomboëder (mit Endkanten-Winkeln zwischen 85° und 88° etwa) am Antimon, an der Thonerde Al_2O_3, an dem, Kali und Natron enthaltenden hexagonal krystallisirenden neutralen Sulfat X_2SO_4, am Aldehyd-Ammoniak

C_2H_4O, NH_2. Im rhombischen System kommen Prismen mit nahezu 120° betragenden Kantenwinkeln bei atomistisch ganz verschieden zusammengesetzten Substanzen vor; es stimmen die Krystallformen des übermangansauren Baryts $BaMn_2O_8$ und des schwefelsauren Natrons Na_2SO_4 ganz überein. In dem monoklinen System zeigen eine eben so merkwürdige Uebereinstimmung ihrer Krystallgestalten Augit und Borax.

Das Vorhandensein des einen Attributs: übereinstimmender Krystallform, welches isomorph zu nennenden Verbindungen zukommen soll, ist also nicht ausreichend für die Erkenntniss, dass verschiedene Substanzen wirklich isomorph seien, und ob das andere Attribut: Analogie der atomistischen Zusammensetzung, gewissen gerade in Frage stehenden Verbindungen zukomme, ist etwas erst zu Erschliessendes; für diejenige Anwendung des Isomorphismus, um deren willen derselbe hier zu erörtern ist, ist zudem fraglich und wird von Verschiedenen verschieden beurtheilt, bis zu welchem Grad Analogie der atomistischen Zusammensetzung für verschiedene Verbindungen vorhanden sein müsse, um die letzteren als isomorphe betrachten zu lassen. Bei dieser Sachlage haben wir uns umzusehen, ob nicht ein ganz objectiv zu constatirendes Merkmal zu finden sei, das erkennen lasse, welche Verbindungen als isomorphe anzuerkennen seien.

Ein solches Merkmal ist dann gegeben, wenn man unter isomorphen Verbindungen solche versteht, deren Substanzen in der Art mit gleichem Krystallbildungsvermögen ausgestattet sind, dass sie in gleicher Weise, eine an Stelle einer anderen mit gleichem Erfolge, zu der Bildung eines Krystalles beitragen können.

Dass zwei ihrem chemischen Bestande nach verschiedene Substanzen zu der Bildung Eines Krystalles befähigt sind, kann sich in zweierlei Art erweisen.

Die zwei Substanzen können, gleichzeitig an derselben Stelle in den krystallinischen Zustand übergehend, s. g. gemischte Krystalle bilden, in deren jedem beide Substanzen in innigster Mengung enthalten sind und — mindestens innerhalb gewisser Grenzen — nach stetig wechselnden Verhältnissen enthalten sein können. Solche s. g. isomorph gemischte Krystalle bilden bekanntlich, um wenige Beispiele zunächst aus dem Bereich im Laboratorium mit gewöhnlichen Mitteln darzustellender Präparate anzuführen, die verschiedenen Alaune, neutrales schwefelsaures und chromsaures Kali, überchlorsaures und übermangansaures Kali, Eisenvitriol und Kobaltvitriol, Kupfervitriol und Manganvitriol; in dem Mineralreich kommen solche isomorph gemischte Krystalle, wie Jeder weiss, sehr gewöhnlich vor, geben die aus den Carbonaten des Calciums, Magnesiums, Eisens, Mangans gemischten rhomboëdrischen allgemein bekannte Beispiele ab, die aus Chlorsilber und Bromsilber gemischten regulären seltener zur Anschauung kommende, und namentlich da zeigt sich, dass auch unzerlegbare Substan-

zen: Gold und Silber isomorph gemischte, gleichfalls reguläre Krystalle bilden können. Was die Entstehung derartiger Krystalle aus Lösungen betrifft, so ist selbstverständlich sie nur dann möglich, wenn die verschiedenen Substanzen in der nämlichen Flüssigkeit löslich und ausserdem unter obwaltenden Umständen nicht so ungleich löslich sind, dass von der schwerer löslichen Substanz bereits so gut wie Alles auskrystallisirt ist, bevor die leichter lösliche auszukrystallisiren beginnt.

Es kann aus der einen Substanz bereits ein Krystall entstanden sein und dieser in einer im Auskrystallisirenlassen begriffenen Lösung der anderen Substanz sich vergrössern, so wie oder ähnlich wie in einer in demselben Act begriffenen Lösung der ersteren Substanz; auf diese Art bilden sich s. g. isomorph überwachsene Krystalle. Die Form des aus der einen Substanz vorerst gebildeten Krystalls kann bei dem Ankrystallisiren der anderen Substanz ungeändert bleiben; sie kann, wenn die Krystallisationsumstände für die letztere Substanz die Annahme einer anderen aber auf die erstere Form krystallographisch beziehbaren Form bedingen, abgeändert werden, indem sich Krystallmolecüle oder wahrnehmbare Krystalle der überwachsenden Substanz orientirt auf dem aus der anderen Substanz bestehenden Krystall absetzen [1]). Dafür, dass ein aus einer Substanz *A* gebildeter

[1]) Das oben Gesagte ist an wenigen Beispielen zu verdeutlichen. Zu dem Leichtesten gehört, ein Chromalaun-Oktaëder mit gewöhnlichem Alaun überwachsen zu lassen; in einer etwas sauren — Gelöstes langsam auskrystallisiren lassenden — Alaunlösung vergrössert sich das Chromalaun-Oktaëder ohne Formänderung durch Anwachsen von farblosem Alaun. Ein so dargestellter überwachsener Krystall vergrössert sich in einer mit Kali versetzten Alaunlösung in der Art, dass mehr und mehr die Würfelflächen sich ausbilden, und es lässt sich in dieser Weise ein Würfel von gewöhnlichem Alaun erzielen, welcher deutlich (wenn auch nicht ganz scharf, weil grössere Würfel von Alaun nicht wohl ganz durchsichtig zu erhalten sind) das eingeschlossene Chromalaun-Oktaëder erkennen lässt. Ein Würfel von gewöhnlichem Alaun vergrössert sich in einer rein wässerigen oder mit etwas Schwefelsäure versetzten Alaunlösung unter Ausbildung und stetiger Vergrösserung der Oktaëderflächen, bis schliesslich ein reines Oktaëder resultirt. Für den Chromalaun lassen sich nicht die Umstände herstellen, unter welchen er in Würfeln oder auch nur mit vorherrschenden Würfelflächen krystallisire. In einer — immer: in langsamer Ausscheidung von gelöster Substanz begriffenen — Lösung von Chromalaun überwächst ein Würfel von gewöhnlichem Alaun mit Chromalaun, welcher sich zunächst in kleinen Oktaëdern (Fig. 1) anlagert, die alle durch den Alaunwürfel

Fig. 1.

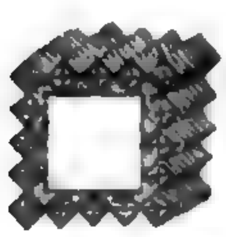


Fig. 2.

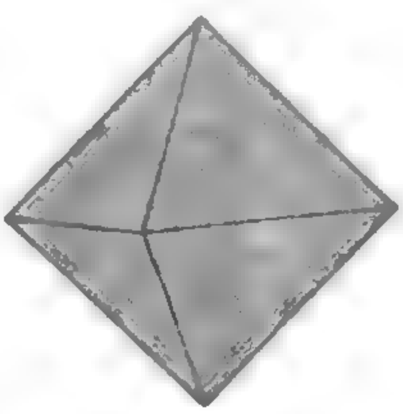
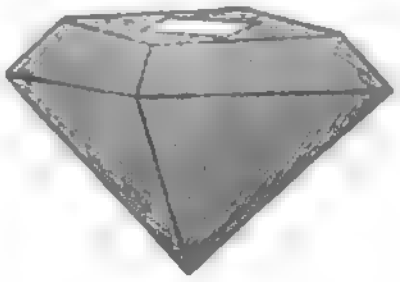


Fig. 3.



orientirt, mithin alle untereinander parallel gestellt sind, so dass sie wachsend ein Oktaëder sich ausbilden lassen können. Dass ein in dieser Art hergestelltes Chromalaun-Oktaëder (Fig. 2) einen Würfel von gewöhnlichem Alaun eingeschlossen ent-

Krystall durch eine andere Substanz *B* isomorph überwachsen werde, ist selbstverständlich nicht Bedingung, dass die Löslichkeiten beider Substanzen in der anzuwendenden Flüssigkeit nicht allzu ungleich seien; *A* kann unlöslich, nur *B* löslich sein, aber es können auch *A* sowohl wie *B* löslich sein.

Ueber solche Ueberwachsungen soll hier etwas eingehender gesprochen werden. Sie sind, obwohl auch schon lange bekannt und Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, doch im Ganzen entschieden weniger berücksichtigt worden, als die von der Natur so vielfach gebotenen, im Laboratorium sich oft gleichsam wie von selbst ergebenden Bildungen gemischter Krystalle.

Einen Krystall einer Substanz *A* durch eine isomorphe Substanz *B* überwachsen zu lassen, gelingt im Allgemeinen leicht, wenn *A* in der als Lösungsmittel für *B* dienenden Flüssigkeit auch löslich und vollständige Benetzung des Krystalls von *A* durch die Lösung von *B* dadurch gesichert ist. Es gelingt leichter, wenn die Substanz *A*, deren Krystalle durch die andere Substanz *B* überwachsen werden sollen, die schwerer lösliche ist; ist jedoch der Unterschied der Löslichkeiten zweier isomorpher Substanzen *A* und *B* nicht sehr gross, so lassen sich doch oft Ueberwachsungen von *A* durch *B* sowohl als auch von *B* durch *A* bei Anwendung des zu empfehlenden Kunstgriffs erhalten, dass die Krystalle der einen Substanz in die, nach Sättigung bei wenig erhöhter Temperatur bei langsamem Erkalten in Ausscheidung der anderen Substanz begriffene Lösung der letzteren gelegt oder gehängt werden, wo bald jene Krystalle durch eine sie vor Lösung schützende Schichte der anderen Substanz umhüllt werden. Wenn die zu überwachsende Substanz in der als Lösungsmittel der anderen Substanz dienenden Flüssigkeit nicht löslich ist, so kann es schwierig sein, die genügende Benetzung der aus der ersteren Substanz bestehenden Krystalle durch die Lösung der anderen Substanz zu bewerkstelligen; ich werde an einem speciellen Beispiel darauf zurückkommen. — Ist die eine der beiden Substanzen gefärbt, die andere farblos, so empfiehlt es sich natürlich dafür, dass die Ueberwachsung ersichtlich sei, die gefärbte Substanz von der farblosen überwachsen zu lassen. Ist die farblose Substanz das Innere, die gefärbte das Aeussere des ganzen Krystalles, so lässt sich jedoch auch die Ueberwachsung meistens

---

hält, sieht man dem ersteren nicht an; durchschneidet man es mittelst einer Laubsäge in der Richtung einer Würfelfläche, schleift die Schnittfläche auf einer matten Glasplatte eben, legt den Krystall, die Schnittfläche auf ein ganz schwach befettetes matt geschliffenes Glasplättchen gedrückt, in Chromalaunlösung, damit die Ränder an der Schnittfläche wieder scharf und die bei den vorgenommenen Manipulationen etwa zu Schaden gekommenen Flächen restaurirt werden, so wird (Fig. 8) ersichtlich, was der Krystall innen enthält. Die Herstellung gerade dieser Präparate ist auch insofern eine dankbare, als dieselben dauerhaft sind; vor bald 40 Jahren von mir hergestellte sehen noch aus wie neu.

leicht in der Art zur deutlichen Erscheinung bringen, dass man den Krystall in passender Richtung durchsägt oder abschleift, so dass der Kern und die Hülle in ihrer ungleichen Färbung zur Anschauung kommen. Ein ähnliches Resultat lässt sich auch in der Weise erreichen, dass man die farblose Substanz an einer Fläche des Krystalls durch Andrücken an ein etwas befettetes Glas- oder Glimmerplättchen vor dem Anlagern der gefärbten Substanz schützt.

Mit der Darstellung solcher isomorph überwachsener Krystalle habe ich mich schon vor längerer Zeit nebenbei beschäftigt, und in den letzten Jahren habe ich auch mich wiederholt damit abgegeben. Ich will hier einige vorzugsweise gut gelingende und Das, um was es sich handelt, zeigende Präparate namhaft machen, welche für verschiedene Krystallsysteme Beispiele abgeben [1]. Für das reguläre System lassen sich farbloser oder weisslicher gewöhnlicher Alaun und dunkel-violettrother Chromalaun in mehrerlei, schon S. 901 (in der Anmerkung) besprochenen Weisen in Ueberwachsungen bringen. In dem quadratischen System krystallisirt farbloses selensaures Zink $ZnSeO_4 + 6\,H_2O$ hübsch über dunkelgrünes schwefelsaures Nickel $NiSO_4 + 6\,H_2O$, in dem rhombischen farbloser Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ über grünen magnesiahaltigen Nickelvitriol $\left.\begin{matrix}Ni\\Mg\end{matrix}\right\}SO_4 + 7\,H_2O$ [2]. In dem monoklinen System erhält man, wie auch schon früher beobachtet war, leicht Ueberwachsungen der schwefelsauren Doppelsalze von Metallen aus der s. g. Magnesium-Gruppe $MeSO_4 + K_2SO_4 + 6\,H_2O$: von farblosem Zink- oder Magnesiumkaliumsulfat z. B. über rothes Kobalt- oder bläulichgrünes Nickel- oder blaues Kupferkaliumsulfat, und auch entsprechende Präparate, welche mehr als zwei und selbst die fünf genannten Doppelsalze in einer oder einer anderen Combination über einander gelagert haben (Abschleifen in der Richtung der basischen Endfläche lässt die verschieden gefärbten Schichten neben einander deutlich sichtbar sein). Im triklinen System endlich sind die Ueberwachsungen von fast farblosem (schwach amethystfarbenem) Manganvitriol $MnSO_4 + 5\,H_2O$ über blauen Kupfervitriol $CuSO_4 + 5\,H_2O$ oder das analog zusammengesetzte selensaure Kupfer, namentlich wenn frisch (der Manganvitriol unterliegt doch leichter der Verwitterung), lieblich anzuschauen [3].

[1]) Diese Präparate waren für den Vortrag zur Ansicht aufgestellt.

[2]) Die für diese Ueberwachsung verwendeten, aus rhombischem Nickelvitriol und etwas Bittersalz isomorph gemischten Krystalle sind allerdings merklich heller grün als der reine Nickelvitriol, erleiden aber bei dem Aufbewahren nicht die Umwandlung, welcher der letztere (unter Ausgabe von 1 Mol. Wasser in das quadratische Salz übergehend) unterliegt.

[3]) Die Krystallformen, welche solche mit der Befähigung zum Uebereinanderwachsen begabte Substanzen wenn für sich allein krystallisirt besitzen, sind ähnliche, wenn auch — abgesehen von Krystallisationen innerhalb des regulären Sy-

Verstehen wir, dem S. 900 Vorgebrachten entsprechend, unter isomorphen Substanzen solche, welche ihr Ausgestattetsein mit gleichem Krystallbildungsvermögen durch die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle und zur Ueberwachsung in der angegebenen Art erweisen, so lassen sich hieran verschiedene Substanzen als isomorphe erkennen, ohne dass man über die Krystallform derselben bez.-w. die der von ihnen als gemischte oder überwachsene gebildeten Krystalle und ohne dass man über die Zusammensetzung dieser verschiedenen Substanzen Genaueres zu wissen braucht. Aber nach beiderlei Richtungen hin ergiebt sich, wenn man Genaueres darüber weiss, Beachtenswerthes.

Solche Substanzen krystallisiren nämlich auch für sich, im reinen Zustand, in Formen, welche im Allgemeinen unter einander und mit denen der gemischten Krystalle übereinstimmende sind. Dass Dies für die S. 900 f. als Beispiele für die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle abgebend angeführten Substanzen zutrifft, ist bekannt: dass Gold und dass Silber, dass Bromsilber wie Chlorsilber, jedes für sich, oder jeder der verschiedenen Alaune eben so wie jede der Mischungen regulär krystallisirt, dass neutrales schwefelsaures Kali und chromsaures Kali eben so übereinstimmend rhombisch krystallisiren, u. s. w. Wo Dies nicht zutrifft: wo eine Substanz, die mit einer anderen gemischte Krystalle bilden kann, für sich in wesentlich anderer Form krystallisirt als die der gemischten Krystalle und die der für sich

---

stems — nicht bezüglich der Neigungen zwischen den entsprechenden Flächen identische. Die Unterschiede in diesen Neigungen sind allerdings bei den meisten der oben namhaft gemachten Beispiele nicht erheblich, in Einem Falle jedoch: bei den monoklinen Doppelsulfaten $MeSO_4 + K_2SO_4 + 6\ H_2O$, immerhin beachtenswerth. Sind auch für einzelne dieser Doppelsalze die von verschiedenen Forschern an Krystallen je derselben Verbindung erhaltenen Resultate nicht ganz übereinstimmend, so scheint doch Das aus den Messungen von Brooke, Teschemacher, Rammelsberg (vgl. des Letzteren Krystallographische Chemie S. 286 ff.), Murmann und Rotter (Wien. Akad. Ber. XXXVIII, 142 ff.) hervorzugehen, dass bei den oben genannten des Ueberwachsens untereinander fähigen Doppelsulfaten die Neigungen zwischen sich entsprechenden Flächen: speciell die Neigungen $\infty P : \infty P$ und $\infty P : 0P$ wie auch die daraus abzuleitenden Neigungen der zu einander schief stehenden Axen bis zu etwa 1^0 wenn nicht um mehr unter sich verschieden sein können. Da muss bei dem Ueberwachsen einer solchen Verbindung über eine andere eine Art Accommodation der ersteren an die letztere oder eine Ausfüllung der nach den den einzelnen Substanzen für sich zukommenden Formen bei der Einkapselung der einen in die andere eigentlich leer bleibenden Räume stattfinden. In Beziehung darauf, wie in solchen Fällen die Aneinanderlagerung ähnlicher, nicht wirklich gleicher Formen statt hat, bleibt Genaueres noch festzustellen. Das jedoch lässt sich wohl sagen, dass bei Ueberwachsungen im quadratischen und im rhombischen System die entsprechenden Axen des umschliessenden und die des eingeschlossenen Krystalls in je derselben Richtung liegen und dass im monoklinen System der klinodiagonale Hauptschnitt des einen und der des anderen Krystalls Eine Richtung als gemeinsame haben werden. Auf die Art, wie im hexagonalen System die einen aus Einer Substanz bestehenden Krystallkern überwachsenden, aus einer anderen Substanz bestehenden Krystalle mit erheblich anderen Neigungswinkeln zu dem ersteren gestellt sind, wird da, wo das Ueberwachsen von Kalkspath durch salpetersaures Natron zu besprechen ist zurückgekommen werden.

krystallisirten anderen Substanz ist: da ist Dimorphismus der ersteren Substanz angezeigt. Wenn das, für sich rhombisch krystallisirende salpetersaure Silber mit salpetersaurem Natron rhomboëdrische, in der Form mit der des reinen salpetersauren Natrons übereinstimmende, innerhalb ziemlich weiter Grenzen nach stetig veränderlichem Verhältniss gemischte Krystalle bilden kann, so zeigt Dies für das salpetersaure Silber Dimorphismus an, und letzterer ist hierdurch für dieses Salz erwiesen, auch wenn die Umstände noch nicht erkannt sind, unter welchen dasselbe für sich rhomboëdrisch krystallisirt. Für jede von zwei unter sich der Bildung gemischter Krystalle fähigen Substanzen kann in dieser Weise, dass sie dimorph ist, erkennbar sein; dass, immer auf 1 Atomgewicht Schwefel 7 Moleculargewichte Wasser enthaltende, aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurer Magnesia gemischte Krystalle rhombische Form wie das Bittersalz für sich besitzen, wenn in ihnen auf 1 Atomgewicht Eisen mindestens 4 Atomgewichte Magnesium enthalten sind, und monokline wie der Eisenvitriol für sich, wenn in ihnen auf 1 Atomgewicht Eisen höchstens 2-3 Atomgewichte Magnesium enthalten sind, zeigt sowohl für die mit Wasser nach dem obigen Verhältniss vereinigte schwefelsaure Magnesia an, dass sie ausser rhombisch auch monoklin krystallisiren kann, als auch (und wohl bestimmter als das für den s. g. Tauriscit Angegebene) für das nach dem gleichen Verhältniss mit Wasser vereinigte schwefelsaure Eisenoxydul, dass es ausser monoklin auch rhombisch krystallisiren kann. — Dass solche Substanzen wie die S. 901 ff. besprochenen, deren eine einen Krystall der anderen durch Ueberwachsen zu vergrössern vermag, auch für sich in übereinstimmenden Formen krystallisiren, könnte als selbstverständlich erscheinen. Die Uebereinstimmung der Formen ist in den S. 903 f. namhaft gemachten Beispielen und mindestens im Allgemeinen auch eine derartige, dass die eine und die andere Substanz, je für sich, in dem nämlichen System angehörigen Formen krystallisiren. Es ist später zu erörtern, ob auch eine für sich in einer gewissen Form Eines Systems krystallisirende Substanz einen Krystall überwachsen kann, der aus einer anderen Substanz bestehend eine ähnliche aber einem anderen System angehörige Form besitzt.

Betrachten wir die Zusammensetzung solcher Verbindungen, die sich nach der Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder des Ueberwachsens in der besprochenen Art als isomorphe erweisen; zuerst solcher, welche drei oder mehr Elemente enthalten: zwei oder mehr gemeinsame und als s. g. sich isomorph vertretende Elemente eins in der einen Verbindung an der Stelle eines anderen in der anderen Verbindung. Hier zeigt sich Analogie der Zusammensetzung zunächst in so fern, als derartige Verbindungen wenigstens meistens [1]) die gemein-

[1]) Nicht allgemein, wie später (S. 907) zu erinnern ist.

samen Elemente in dem nämlichen Gewichtsverhältniss, mithin auch in dem nämlichen atomistischen Verhältniss enthalten. Weiter aber auch, selbst für nur zwei Elemente enthaltende Verbindungen, dass auf gleiche Gewichte Gemeinsames in zwei isomorphen Verbindungen in den letzteren solche Quantitäten sich vertretender Elemente kommen, dass dieselben im Verhältniss der diesen Elementen nach den beiden vorher eingehend betrachteten Weisen, die Atomgewichts-Verhältnisse von Elementen zu bestimmen, beizulegenden Atomgewichte stehen:

108	142.2	103.1
$Ag\,Cl$ (35.5	32) $S\;K_2O_4$	35.5) $Cl\;KO_4$
$Ag\,Br$ (80	52.2) $Cr\,K_2O_4$	55) $Mn\,KO_4$

222	378.2
24) $Mg\,SO_4 + 7H_2O$	24) $Mg\,SO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$
65.2) $Zn\;SO_4 + 7H_2O$	63.4) $Cu\;SO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$

Wenn Dies allgemein gilt, dass die s. g. isomorphe Vertretung verschiedener Elemente im Verhältniss der den letzteren zukommenden Atomgewichte statthat, so giebt der Isomorphismus von Verbindungen einen Anhaltspunkt dafür ab, auf das Verhältniss der Atomgewichte der in denselben sich vertretenden Elemente zu schliessen: Atomgewichts-Verhältnisse, wie sie auf Grund der früher dargelegten Betrachtungen sich ergeben haben, zu controliren bez.-w. zu bestätigen, und für die Atomgewichte von Elementen, welche jetzt der Anwendung dieser früher dargelegten Betrachtungen noch nicht zugänglich sind, abzuleiten, als in welchen Verhältnissen zu den Atomgewichten solcher Elemente stehend sie anzunehmen seien, für die diese Gewichte, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit, als durch die früheren Betrachtungen bereits festgestellt anzusehen sind.

Dafür, dass man Das thun könne, müsste das der Vergleichung der Zusammensetzungen zu Grunde zu legende Material durch Verbindungen gegeben sein, für welche das Zutreffen des S. 900 ff. besprochenen Merkmals ausweist, dass sie isomorphe in dem hier vorausgesetzten Sinn seien. Dies ist nun für verhältnissmässig nur wenige von den zahlreichen Gruppen erwiesen, deren jede man als isomorphe Verbindungen in sich schliessend gewöhnlich ansieht. Nicht das Primäre für unsere Betrachtung, welche Substanzen isomorphe zu nennen seien, nämlich nicht die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder sich so, wie an einer Anzahl von Beispielen erörtert wurde, zu überwachsen, ist für die Glieder der meisten Gruppen direct nachgewiesen, sondern nach dieser Betrachtung Secundäres: dass den in je eine Gruppe als isomorphe zusammengestellten Verbindungen bei übereinstimmender bez.-w. ähnlicher Krystallform analoge atomistische Zusammensetzung zukommt. Es ist denkbar, dass auch solche Substanzen als isomorphe aufgefasst worden sind, für welche das hier in den Vordergrund gestellte Kriterium des Isomorphismus nicht zutrifft; wenn

Verbindungen von so verschiedener atomistischer Zusammensetzung, wie die S. 899 f. in Erinnerung gebrachten, übereinstimmende Krystallform besitzen können, deren Zukommen an diese Verbindungen wir nicht als durch etwas Gemeinsames in der atomistischen Zusammensetzung bedingt ansehen können, so erscheint es immerhin als möglich, dass sich auch sehr ähnliche Krystallformen, nahe übereinstimmende Axenverhältnisse an zwei Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung zeigen können, ohne dass hier die Zusammensetzung mehr Grund für die Uebereinstimmung der Krystallformen abgiebt als für die Gleichgestaltigkeit des Rutils und des sauren phosphorsauren Kali's oder für die des Schwefelcadmiums und des Camphers, oder für die Gleichgestaltigkeit anderer S. 899 f. aufgezählter Verbindungen, welche man wegen des Mangels analoger atomistischer Zusammensetzung mit Recht nicht als isomorphe ansieht. Wenn indessen Verbindungen von atomistisch analoger Zusammensetzung eine charakteristische Krystallgestalt — eine charakteristische in dem vorher (S. 898 f.) erläuterten Sinn, also nicht eine der nicht individualisirenden Formen des regulären Systems sondern eine durch die nämlichen an ihr sich zeigenden einfachen Formen eines und desselben anderen Systems, annähernd gleiche entsprechende Winkel an diesen Formen, übereinstimmenden Habitus gut charakterisirte Krystallgestalt — gemeinsam haben, ist doch ein erhebliches Indicium dafür vorhanden, dass sie auch in der hier festzuhaltenden strengeren Bedeutung des Wortes isomorphe sein mögen. Isomorphismus kann dadurch angezeigt sein für Verbindungen, in welchen mehr als je nur Ein Element ein anderes isomorph vertritt (Das kann auch bei Verbindungen vorkommen, für welche die Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle nachgewiesen ist: bei Vitriolen z. B., deren einer ein Metall an der Stelle eines anderen und ausserdem auch Selen an der Stelle von Schwefel in dem anderen Vitriol enthält): für Verbindungen, wie z. B. die übereinstimmend hexagonal (in rhomboëdrischen Combinationen) krystallisirenden

$$ZnSnFl_6 + 6H_2O$$
$$MgTiFl_6 + 6H_2O$$
$$NiSiFl_6 + 6H_2O$$

oder die übereinstimmend in monoklinen Combinationen krystallisirenden

$$CuTiFl_6 + 4H_2O$$
$$CuNbFl_5O + 4H_2O$$
$$CuWFl_4O_2 + 4H_2O,$$

welche letztere auch ersehen lassen, dass in einer Verbindung ein Theil eines auch in einer anderen Verbindung enthaltenen Elementes *A* (hier des Fluors) durch ein anderes Element *B* (Sauerstoff) isomorph ersetzt sein kann, so dass in einem solchen Fall (abweichend von dem S. 905 f. als meistens statthabend Ausgesprochenen) das Gewichtsverhältniss des

einen gemeinsamen Bestandtheils *A* (des Fluors) zu einem anderen (hier Kupfer) in isomorphen Verbindungen nicht das nämliche ist. Aber immer wird, wo es zweifelhaft sein kann, ob zwei Verbindungen in der Beziehung des wahren Isomorphismus zu einander stehen, die Entscheidung gegeben werden durch Feststellung, ob die beiden Verbindungen isomorph gemischte Krystalle zu bilden fähig sind bez.-w. ob die eine einen Krystall der anderen isomorph zu überwachsen vermag.

Für viele Elemente werden die Atomgewichts-Verhältnisse, so wie dieselben aus den Moleculargewichten von Substanzen, welche die betreffenden Elemente enthalten, und den Beträgen an diesen Elementen in jenen Moleculargewichten, oder auf Grund der Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen starrer Substanzen und den Atomgewichten oder der atomistischen Zusammensetzung abgeleitet sind, dadurch bestätigt, dass die betreffenden Elemente gerade nach diesen Gewichtsverhältnissen sich isomorph vertreten. Es ist erkannt, dass, wenn gleich oft, doch keineswegs immer verschiedene Elemente sich im Verhältniss ihrer Aequivalentgewichte isomorph vertreten, oder dass keineswegs immer nur Elemente, deren Atomgewichten der nämliche Bindungswerth zukommt, (Cl und Br, oder S und Se z. B.) in dieser Art mit gleichem Erfolg für die resultirende Krystallgestalt in dem Aufbau von Krystallmolecülen sich ersetzen können, sondern auch — Atom für Atom — Elemente, deren Atomgewichten ungleiche Bindungswerthe beizulegen sind; die paar in dem Vorhergehenden (S. 900 z. B.) und im Nächstvorstehenden in Erinnerung gebrachten Fälle von Isomorphismus lassen das schon für einzelne Paare der isomorphen Vertretung fähiger Elemente (Cl und Mn, oder Fl und O z. B.) ersehen. Atom für Atom ersetzen sich in einer übergrossen Zahl von Fällen Elemente, welche, eins in einer Verbindung an der Stelle des anderen in einer anderen Verbindung, in Verbindungen enthalten sind, die als isomorphe nachgewiesen oder nach dem jetzt über sie Vorliegenden doch als isomorphe zu vermuthen sind. Nur eine scheinbare Ausnahme hiervon macht, dass in einzelnen Fällen an der Stelle Eines elementaren Atoms in einer Verbindung mehrere elementare Atome in einer mit der ersteren isomorphen Verbindung stehen: NH_4 an der Stelle von K, um an ein bekanntestes aber auch an das besterkannte Beispiel zu erinnern; wiederum ist es doch je Ein Atom von etwas sich elementaren Substanzen in chemischer Beziehung ganz analog verhaltendem Zusammengesetztem, was Ein Atom chemisch Einfaches isomorph vertritt: das zerlegbare Metall Ammonium das unzerlegbare Kalium.

Die Ableitung des Verhältnisses der Atomgewichte für zwei Elemente darauf hin, dass die letzteren als sich vertretende isomorphe Verbindungen bilden, setzt voraus, dass die Vertretung stets im Verhältniss der Atomgewichte statthabe. Ist diese Voraussetzung zutreffend,

so lässt sich z. B. das, in anderer Weise noch nicht zu fixirende Atomgewicht des Yttriums in Beziehung auf das, der specifischen Wärme des Metalls gemäss zu 145 etwa (für H = 1) festgestellte des Didyms ableiten. Die übereinstimmende charakteristische monokline Krystallgestalt lässt als mit dem Didymsulfat $Di_2O_3, 3SO_3 + 8H_2O$ oder $Di_2S_3O_{12} + 8H_2O$ isomorph das Yttriumsulfat erscheinen, in welchem die gemeinsamen Elemente Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff in dem nämlichen Verhältniss enthalten sind wie in jenem wasserhaltigen Didymsulfat; auf 432 Gew.-Th. gemeinsame Bestandtheile in dem ersten der beiden Sulfate

$$290)\ Di_2\overbrace{S_3O_{12} + 8H_2O}^{432}$$
$$180)\ Y_2S_3O_{12} + 8H_2O$$

kommende, 2 At.-Gew. Didym ausdrückende 290 Gew.-Th. dieses Metalls sind in dem zweiten durch etwa 180 Gew.-Th. Yttrium ersetzt, die ihrerseits (wie in der vorstehenden Formel schon angegeben ist) auch 2 At.-Gew. des letzteren Metalls ausdrücken müssen, Y = 90 etwa ergebend.

Die Voraussetzung, auf welcher die Ableitung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten zweier Elemente auf Grund des Isomorphismus von Verbindungen derselben beruht, wird aber nicht durchweg anerkannt, d. h. es werden Verbindungen als isomorphe betrachtet, in welchen auf die gleiche Menge gemeinsamer Bestandtheile solche Quantitäten der sich vertretenden Elemente kommen, die nicht im Verhältniss der Atomgewichte der letzteren stehen. Dass Das ganz naturgemäss so statthaben könne, dass sogar es das allgemein Gültige sei und nur einem speciellen Falle desselben jene Voraussetzung entspreche, ist mit Bestimmtheit behauptet worden. Bezüglich der Lehre vom s. g. polymeren Isomorphismus, so wie diese vor dreissig und etwas mehr Jahren vorgebracht war, ist allerdings die Wissenschaft nachher zur Tagesordnung übergegangen. Aber die Ansicht, dass isomorphe Vertretung zweier Elemente nicht nothwendig im Verhältniss der Atomgewichte der letzteren statthaben müsse, hat noch und zwar beachtenswertheste Vertreter, deren Autorität auch Solches, was dieser Ansicht gemäss ist, in den jetzigen Zustand unseres Wissens repräsentirende Lehrbücher eingehen liess. Um was es sich hier handelt mag das gleich zu besprechende Beispiel darthun, und für es mag auch erörtert werden, ob die durch es erläuterte Ansicht — natürlich zunächst in diesem einen Fall — als eine begründete zu beurtheilen sei.

Frühe in den 1840er Jahren bestimmte ich die Krystallform des schwefelsauren Cadmiums, welches damals als nach der Aequivalent-Formel $CdO, SO_3 + 4HO$ zusammengesetzt und in geraden rechtwinkeligen Säulen, die denen des Zinkvitriols ähnlich seien, krystallisirend galt. Ich fand für es monokline Krystallgestalt; die von mir

als approximative gegebenen Winkel und Axenverhältnisse bestimmte Rammelsberg etwa 10 Jahre später an Krystallen, welche sich besser zu Messungen eigneten, etwas genauer. Als die Zusammensetzung dieser Krystalle richtiger ausdrückend gab C. v. Hauer 1855 die Formel $3(CdO, SO_3) + 8H_2O$. Die Richtigkeit dieser Formel fand Bestätigung darin, wie sie am Besten dem auch von Anderen gefundenen Wassergehalt des Salzes entsprach, und als sie bestätigend wurde auch betrachtet, dass das damals als ungewöhnlich erscheinende Zusammensetzungs-Verhältniss sich noch für andere wasserhaltige Sulfate ergeben hatte, speciell für das monoklin krystallisirte Didymsulfat, für welches durch Marignac 1853 die (vorher auch anders angenommene) Zusammensetzung zu $3(DiO, SO_3) + 8HO$ festgestellt worden war unter Annahme, dass Di dem Aequivalentgewicht des Didyms entsprechend = 48 etwa zu setzen sei. 1861 machte Rammelsberg darauf aufmerksam, dass die Krystallgestalt des Cadmiumsulfats von der angegebenen Zusammensetzung und die der analog zusammengesetzten Sulfate des Didyms und des Yttriums in solchen Beziehungen zu einander stehen, dass die Isomorphie der beiden letzteren Salze mit dem ersteren keinem Zweifel unterliege. Die atomistische Zusammensetzung der drei Sulfate erschien auch dann noch als eine analoge, als zunächst für das Cadmium nach der specifischen Wärme desselben unter Anwendung des Dulong-Petit'schen Theorems das Atomgewicht doppelt so gross als das Aequivalentgewicht gesetzt wurde; das des Didyms und das des Yttriums wurden auch verdoppelt, ersteres auf etwas über 96 ungefähr, und (da auch die Atomgewichte des Schwefels und des Sauerstoffs denen des Wasserstoffs gegenüber jetzt doppelt so gross zu setzen waren, als man es früher den Aequivalentgewichten dieser Elemente entsprechend gethan hatte) für die drei als isomorph betrachteten Salze hatte man die Formeln:

$$3CdSO_4 + 8H_2O; \quad 3DiSO_4 + 8H_2O; \quad 3YSO_4 + 8H_2O.$$

Später aber, 1876, lehrte Hillebrand die specifische Wärme des metallischen Didyms kennen, und dieser entspricht, damit das Dulong-Petit'sche Theorem zutreffe, ein $\frac{3}{2}$ mal so grosses Atomgewicht, als für dieses Element zunächst vorher angenommen worden war: Di = 145 etwa. Jetzt hatte das Sulfat dieses Metalls nicht mehr analoge atomistische Zusammensetzung wie das des Cadmiums; man änderte entsprechend wie das Atomgewicht des Didyms auch das des Yttriums auf Grund des Isomorphismus der Sulfate beider Metalle (vgl. S. 909) ab, aber das Atomgewicht des Cadmiums konnte man nicht so abändern, dass für sein Sulfat analoge atomistische Zusammensetzung mit der des Didym- und des Yttriumsulfats wiederhergestellt werde. Dass alle drei Verbindungen isomorph seien, wird indessen noch (z. B. in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie II. Bd., 1. Abth., S. 551 u. 569, 1878) angegeben, und Rammelsberg hat sich (Berichte der

Deutschen chemischen Gesellschaft IX. Jahrgang, 1876, S. 1582) ausdrücklich dahin ausgesprochen, die früher von ihm bewiesene Isomorphie dieser Salze, jetzt

$$3\,CdSO_4 + 8\,H_2O = \begin{array}{l} Cd_3S_3O_{12} + 8\,H_2O \\ Di_2S_3O_{12} + 8\,H_2O \\ Y_2S_3O_{12} + 8\,H_2O \end{array}$$

lasse ersehen, dass hier 3 Atomgewichte Cadmium 2 Atomgewichte Didym oder Yttrium isomorph vertreten.

Nicht etwa deshalb, weil gerade diese Verbindungen an sich besonders wichtig wären, erörtere ich für sie eingehender, was sie betrifft, sondern deshalb, weil sie für die Frage, inwiefern der Isomorphismus einen Anhaltspunkt für Atomgewichts-Bestimmungen gewähre, erheblichst in Betracht kommen. Wäre auch nur in Einem Falle Das ausser Zweifel stehend, dass, so wie es für diese Verbindungen behauptet ist, zwei Elemente sich in wirklich isomorphen Verbindungen nach einem anderen Verhältniss als dem ihrer Atomgewichte vertreten, so könnte der Isomorphismus jenen Anhaltspunkt nicht abgeben; auch bei Zugeständniss, dass meistens die isomorphe Vertretung verschiedener Elemente nach diesem Verhältniss statthabe, könnte man doch gerade dann, wenn jedes andere Hülfsmittel für die Ableitung des einem Element beizulegenden Atomgewichts mangelt, darüber in Zweifel sein, ob man es nicht auch hier mit einer Ausnahme von dem meistens Statthabenden zu thun habe. Bei dieser Sachlage ist doch genauer zuzusehen, ob das Cadmiumsalz mit dem als isomorph angesehenen Didym- oder Yttriumsalz wirklich isomorph sei.

Die drei Salze zeigen zunächst das Uebereinstimmende in der Krystallgestalt, dass dieselbe dem monoklinen System angehört. In diesem System ist von der Natur nur die Richtung der Symmetrieebene oder des klinodiagonalen Hauptschnitts als bestimmte gegeben, und nur Eine Axe: die auf diese Ebene rechtwinklig stehende oder die orthodiagonale. Im Uebrigen ist Alles: welche vier unter sich gleichartige Flächen man als Prismen- oder als Klinodomen- oder als Hemipyramidenflächen, welche zwei unter sich gleichartige Flächen (mit Ausnahme der der Symmetrieebene parallelen klinodiagonalen Endflächen) man als basische oder als orthodiagonale Endflächen oder als Hemiorthodomenflächen deuten wolle, in welchen Richtungen sich erstreckend und unter welchem Winkel zu einander geneigt man die als Klinodiagonale und die als Hauptaxe bezeichneten Axen annehmen wolle, ganz willkürlich bez.-w. nur conventionell. Wie mannigfaltig die nämlichen Krystalle der nämlichen monoklin krystallisirenden Substanz in Betreff der Auffassung der an ihnen sich zeigenden Flächen, in Betreff des Axensystems, auf welches die Flächen passlich zu beziehen seien, gedeutet werden können, dafür liegen ja in den Arbeiten Derer, die sich mit den Krystallformen künstlich dargestellter Prä-

parate und namentlich den von Mineralien beschäftigt haben, zahlreichste Beispiele vor; ich erinnere nur an die verschiedenen Stellungen, welche von Mohs an bis zu Schrauf für die Betrachtung der Epidotkrystalle benutzt bez.-w. in Vorschlag gebracht worden sind. Dabei giebt es allerdings monoklin krystallisirende unter sich in gewisser Verknüpfung stehende Substanzen, deren Gestalten wenigstens meistens so übereinstimmend sind, dass man nicht in Versuchung gerathen kann, den Krystallen einer Substanz eine andere Deutung unter Annahme anderer Axenverhältnisse zu geben, als den Krystallen einer zweiten oder denen einer dritten Substanz; so ist es z. B. für die aus den Sulfaten der der s. g. Magnesiumgruppe zugehörigen Metalle und denen von Kalium, Ammonium, Cäsium, Rubidium oder Thallium bestehenden isomorphen Doppelsalze. Aber auch wo Das nicht so ist, kann es nur bei grosser Verschiedenheit der monoklinen Gestalten von zwei Substanzen, des ganzen Habitus derselben schwer sein, sie unter Beziehung der an ihnen vorkommenden Flächen auf ähnliche Axenverhältnisse zu deuten. Das ist aber für die hier in Rede stehenden Sulfate des Didyms und des Yttriums einerseits, für das Sulfat des Cadmiums andererseits der Fall. Zeigt man Einem, der in der Erkennung der Physiognomien von Krystallgestalten nicht ungeübt ist, die Gestalt des Didymsulfats, so wird er, was sie charakterisirt, an der des Yttriumsulfats wiederfinden; sieht er sich dann unter den Gestalten anderer hier in Betracht kommender Salze um, so wird er auch die Seleniate der beiden Metalle als mit den Sulfaten gleichgestaltig erkennen; aber zeigt man ihm das Cadmiumsulfat mit Befragen, ob nicht auch es mit dem Didymsulfat gleichgestaltig sei, so kann er wohl wie bei Freiligrath der Beduinen-Scheikh, der auf einem unter Louis Philippe geprägten Goldstück den Kopf Napoleon's I. zu sehen erwartete, sprechen: „Das ist ja nicht sein Mund, das ist nicht seine Stirne“ u. s. w.; und in der That, diese beiden Sulfate sind nicht gleichgestaltig und insofern nicht isomorph zu nennen. Dass der für sie, auf Grund gewisser Beziehungen in den für sie angenommenen Axenverhältnissen [1]), behauptete Isomorphismus nicht als obwaltend anzuerkennen ist, geht sehr einfach daraus hervor, dass sie nicht fähig sind, isomorph gemischte Krystalle zu

[1]) Der Deutung der Krystalle eines jeden von den hier in Betracht kommenden Sulfaten kann man selbstverständlich verschiedenerlei Axenverhältnisse unterlegen. Dasjenige, auf welches ich seiner Zeit die Krystalle des Cadmiumsulfats bezog, erschien mir zu einfacher Deutung derselben sich am Besten eignend; Rammelsberg hat sich der Benutzung dieses Axenverhältnisses später angeschlossen. Der letztgenannte Forscher nahm zur Deutung der von ihm zuerst bestimmten Krystalle des Yttriumsulfats (mit seinen Messungen stimmen die später von Topsöe ausgeführten in einer für diese Betrachtung Nichts ändernden Weise überein) und der von Marignac vorher gemessenen Krystalle des Didymsulfats die ihm als die geeignetsten erscheinenden Axenverhältnisse an. Er verglich (Poggendorff's Annalen

bilden oder sich isomorph zu überwachsen. Bei wiederholten Versuchen schieden sich aus der gemischten Lösung beider Salze die farblosen Cadmiumsulfat- und die rosenrothen Didymsulfat-Krystalle gesondert aus; in einer in langsamer Ausscheidung des Gelösten begriffenen Lösung von Cadmiumsulfat überwuchs dieses nicht einen eingelegten Didymsulfat-Krystall, sondern das erstere Salz krystallisirte neben und auf dem letzteren Krystall wie neben und auf einem ganz indifferenten Körper.

Die hier zur Erörterung gekommene angebliche isomorphe Vertretung von 3 Atomgewichten eines Elements durch 2 eines andern hat also nicht statt. Ich kenne Nichts, was dafür spricht, dass in wirklich isomorphen Verbindungen — isomorphen in dem S. 900 erläuterten Sinn — die in sie eingehenden verschiedenen Elemente sich nach einem anderen Verhältniss als dem ihrer Atomgewichte ersetzen, und es ist wohl der Isomorphismus — in der hier demselben gegebenen Beschränkung — in der That als ein verlässiges Hülfsmittel zu betrachten und zu benutzen, die Verhältnisse zwischen den Atomgewichten von Elementen abzuleiten.

In dem vorbesprochenen Fall bestätigte das hier in Betracht gezogene Kriterium, ob verschiedene Substanzen wirklich isomorphe seien, die bisher angenommene Isomorphie gewisser Verbindungen nicht. Es mögen hier noch einige wenige Fälle erörtert werden, in welchen das nämliche Kriterium — und speciell die Befähigung einer Substanz, einen Krystall einer anderen durch Ueberwachsen desselben zu vergrössern — für gewisse Verbindungen ausweist, dass sie wirklich isomorphe sind.

Es ist schon lange bekannt, dass die Chlorkalium-Verbindungen des Platinchlorids und des Zinnchlorids, PtK_2Cl_6 und SnK_2Cl_6, übereinstimmend in Oktaëdern krystallisiren. Dass diese Krystallform dem regulären System angehört, lässt, wie schon früher bemerkt (vgl. S. 899), für die genannten Verbindungen noch fraglich, ob sie als isomorphe zu betrachten seien. Wären nur diese Verbindungen des Platins und des Zinns als atomistisch analog zusammengesetzte und gleichgestaltige bekannt, so wäre die Frage, ob Platin und Zinn sich isomorph vertreten können, unentschieden (davon, was für die bejahende

CXV, 584) die hiernach sich ergebenden Verhältnisse zwischen der Klinodiagonale a, der Orthodiagonale b, und der s. g. Hauptaxe c und die Winkel L, unter welchen die beiden sich schief kreuzenden Axen zu einander geneigt sind:

Cadmiumsalz: $a:b:c = 0.7992:1:0.6900$; $L = 62^\circ\ 2'$
Didymsalz: $a:b:c = 2.9686:1:2.0065$; $L = 61^\circ\ 52'$
Yttriumsalz: $a:b:c = 3.1041:1:2.0346$; $L = 61^\circ\ 48'$.

„Mithin verhalten sich die Axen a beim Cadmiumsalz und den beiden anderen $= 1:4$, die Axen $c = 1:3$, und die Isomorphie dieser Salze unterliegt keinem Zweifel."

Entscheidung der Frage Grund abgiebt: dass in neuerer Zeit für atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen des Platins und des Zinns, welche in anderen Systemen als dem regulären krystallisiren, gleichfalls Gleichgestaltigkeit erkannt ist, namentlich für die im hexagonalen System krystallisirenden Verbindungen $RMeCl_6 + 6H_2O$, wo R = Pt o. Sn, Me = Mg, Mn, Ni o. a., wollen wir hier absehen). Bei der grossen Ungleichheit der Löslichkeit der einen und der anderen Verbindung (wenigstens in reinem Wasser) wäre auch nicht zu erwarten, dass jene beiden Metalle als sich isomorph vertretende an der Befähigung der Kaliumdoppelchloride zur Bildung gemischter Krystalle sich erweisen würden. Diese Verbindungen sind aber als wirklich isomorphe daran zu erkennen, wie ein Krystall der einen in einer Lösung der anderen Verbindung fortwächst. Die gelben Oktaëder des Kaliumplatinchlorids wie auch die rothschwarzen des entsprechend zusammengesetzten Kaliumiridiumchlorids vergrössern sich in einer bei etwas höherer Temperatur gesättigten und langsam erkaltenden Lösung von Kaliumzinnchlorid ganz regelmässig; der gefärbte Krystallkern eines der beiden ersteren Doppelsalze ist durch die weisse Ueberwachsung mit dem letztgenannten Doppelsalz hindurch an diesen ansprechenden Präparaten deutlich erkennbar.

Diese Ueberwachsung zu erhalten ist leicht, da der als Kern dienende Krystall der einen Verbindung in der Lösung der anderen doch etwas löslich und dadurch vollständige Benetzung jenes Kerns durch diese Lösung gesichert ist. Schwieriger kann es sein, eine solche Ueberwachsung vor sich gehen zu lassen, wenn der als Kern dienende Krystall der einen Verbindung in der Lösung der anderen unlöslich ist. Daran war schon vorhin (S. 902) zu erinnern, aber diese Wahrnehmung ist keineswegs neu; schon vor fast 20 Jahren hat sich Frankenheim[1]) darüber ausgesprochen, dass der allen chemischen Reactionen sich entziehende Ueberzug, mit welchem sich die Körper in der Atmosphäre bedecken, hinreichend sei, deren Einfluss auf die Krystallbildung zu hemmen. Dieser Umstand macht sich namentlich bemerkbar, wenn man die wiederholt selbstständig entdeckte[2]), für

---

[1]) Poggendorff's Annalen CXI, 1 u. 36 (1860, in seiner noch mehrfach anzuführenden Abhandlung: Ueber das Entstehen und Wachsen der Krystalle nach mikroskopischen Beobachtungen), unter Bezugnahme auf daselbst XXXVII, 518 (1836) bereits Mitgetheiltes.

[2]) Lothar Meyer beschrieb 1871 (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. IV. Jahrg., S. 53) das Fortwachsen eines Kalkspath-Spaltungsrhomboëders in einer Lösung von salpetersaurem Natron durch Anlagern des letzteren mit Parallelismus aller Flächen und Kanten, und hob hervor, von welcher Bedeutung ein solches Verhalten für die Entscheidung der Frage ist, ob die Gleichheit der Krystallform einer löslichen und einer unlöslichen Verbindung auf wirklichem oder nur auf scheinbarem Isomorphismus beruhe. Erinnert wurde dann durch G. Rose (daselbst S. 104) daran, dass Sénarmont bereits 1854 den nämlichen Versuch angestellt und Mitscherlich denselben mit Anwendung eines Dolomit- an Stelle eines Kalkspath-

die Krystallochemie so interessante Ueberwachsung von Kalkspath mit salpetersaurem Natron sich herstellen lassen will. Auf einem frisch gespaltenen oder einem durch Anbeizen mittelst verdünnter Salpetersäure frisch gereinigten Kalkspath-Spaltungsrhomboëder, welches sofort in eine in langsamer Ausscheidung des Gelösten begriffene Lösung von salpetersaurem Natron gelegt oder gehängt ist, einzelne Rhomboëder des letzteren Salzes in orientirter Stellung aufgewachsen zu erhalten, gelingt zwar oft, aber nach einer isomorphen Ueberwachsung, so wie für eine solche die S. 903 genannten Beispiele auch gleichsam Muster abgeben, sahen die meisten in dieser Weise zu erhaltenden Präparate doch gerade nicht aus; und Spaltungsrhomboëder von Bitterspath, deren Winkel denen des Natriumnitrat-Rhomboëders näher kommen, ergaben nicht bessere Resultate, als solche von Kalkspath. Ueberwachsungen, welche unzweifelhaft isomorphen ganz entsprechen, erhielt ich am Sichersten, wenn für die Kalkspath-Krystalle nach der Reinigung der Flächen derselben durch Anbeizen die Berührung mit der Luft ganz vermieden wurde. Bei öfters angestellten Versuchen überzogen sich Kalkspath-Spaltungsrhomboëder, die in der mit etwas Salpetersäure versetzten Natriumnitrat-Lösung selbst angeätzt waren oder (wenn diese Lösung sich in einem engen hohen Glase befand) in einer kleinen Menge auf die Salzlösung übergeschichteter Salpetersäure angeätzt, dann ohne sie herauszunehmen tiefer eingesenkt worden waren, ganz regelmässig mit einer Ueberwachsung von salpetersaurem Natron, und andere Kalkspathgestalten wurden bei Anwendung des nämlichen einfachen Kunstgriffs ebenso regelmässig von diesem Salz überwachsen [1]).

Krystalle wiederholt hatte. Sénarmont hatte (Compt. rend. XXXVIII, 105) angegeben, salpetersaures Natron krystallisire orientirt auf Kalkspath, so dass die Axen und die Hauptschnitte der Formen der beiden Substanzen parallel seien, und zwar sowohl auf dem Spaltungsrhomboëder des Kalkspaths als auf anderen Rhomboëdern, hexagonalen Prismen und Skalenoëdern dieses Minerals. Aber auch Sénarmont's Beobachtung ist nicht die früheste, welche bezüglich dieses Gegenstandes veröffentlicht ist. Ich hatte geglaubt, zuerst habe Frankenheim Etwas darüber mitgetheilt, welcher schon 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 519) angab, dass, wenn man die Krystallisation einer Lösung von salpetersaurem Natron auf einer Kalkspath-Spaltungsfläche unter dem Mikroskop beobachte, man viele Rhomboëder jenes Salzes nach bestimmten Gesetzen zu dem Kalkspath-Rhomboëder abgelagert finde. Aber ich habe dann gesehen, dass Frankenheim selbst schon vorher, 1835, in seiner „Lehre von der Cohäsion", da wo er das Aneinanderlegen von Krystallen isomorpher Körper in paralleler Stellung bespricht, dafür, dass Solches bei salpetersaurem Natron und kohlensaurem Kalk statthabe, Marx als Beobachter nennt.

[1]) An einem Spaltungsrhomboëder des Kalkspaths wird die Ueberwachsung deutlich ersichtlich, wenn man einen gelblichen oder (auf Grund eines Eisengehaltes) nach dem Anätzen mit Salpetersäure gelblich werdenden Kalkspath anwendet und das Rhomboëder mit einer Fläche desselben dem Boden des Krystallisationsgefässes anliegen lässt. Diese Fläche bleibt dann vor Ueberwachsung geschützt und das Präparat bildet sich so aus, wie es Fig. 4 zeigt. Ganz so glattflächig, wie andere Ueberwachsungen (die S. 903 genannten z. B.), erhielt ich allerdings diese nicht;

So ähnlich wie die zwischen unzweifelhaft isomorphen Substanzen statthabenden Ueberwachsungen bilden sich die des salpetersauren Natrons über Kalkspath aus, dass sie mir als wirklich ein Zeugniss für die Isomorphie der rhomboëdrischen Verbindungen $CaCO_3$ und $NaNO_3$ abgebend erscheinen. Es ist nicht etwa nur die Uebereinstimmung der Formen dieser beiden Verbindungen, was die Befähigung

die Oberfläche der Natriumnitrat-Hülle zeigte stets durch Furchung die Umrisse einzelner Rhomboëder an; näher an dem Kalkspathkern bildet das salpetersaure Natron eine ununterbrochene Schicht.

Fig. 4.

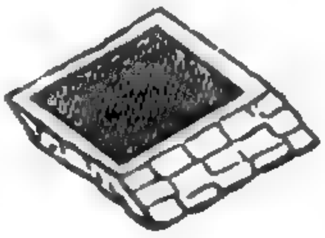
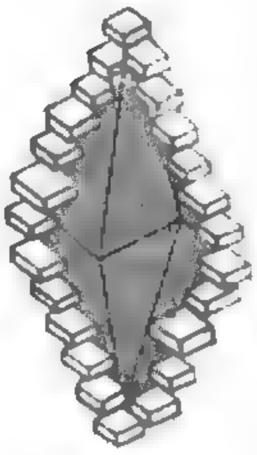


Fig. 5.



Für das salpetersaure Natron ist mir eine andere Krystallgestalt als die des Rhomboëders, nach welchem auch Spaltbarkeit vorhanden ist, nicht bekannt. (Ich bin, beiläufig bemerkt, schon vor längerer Zeit darauf ausgegangen, einen Körper zu finden, dessen Zusatz zu der Lösung dieses Salzes das letztere in einer anderen Gestalt krystallisiren lasse, Dem entsprechend, wie man durch Zusatz von Harnstoff o. A. zu einer Lösung von Chlornatrium dieses veranlassen kann, in einer anderen Gestalt als in Würfeln zu krystallisiren; denn es bezeugt doch wirkliche Dürftigkeit unserer krystallochemischen Hülfsmittel, dass man nicht ein Skalenoëder künstlich hervorbringen kann. Aber ich habe den rechten Zusatz noch nicht gefunden.) Zu anderen Kalkspathgestalten als $+R$ steht hiernach das salpetersaure Natron in derselben Beziehung, wie der Chromalaun zu dem in Würfelgestalt krystallisirten gewöhnlichen Alaun (vgl. S. 901 in der Anmerkung); es kann diese Gestalten nicht geradezu durch Ueberwachsen vergrössern, sondern sich nur auf ihnen orientirt, in durchweg unter sich parallel und zu dem Kernkrystall symmetrisch gestellten Rhomboëdern ablagern. So z. B. auf dem Skalenoëder $+R^3$; hält man die vorderen Flächen eines in dieser Gestalt krystallisirten Kalkspaths von der Anlagerung des salpetersauren Natrons frei, so präsentirt sich die Ueberwachsung in der durch Fig. 5 dargestellten Weise. Auch auf $-2R$ des Kalkspaths habe ich solche Ueberwachsungen erhalten, und gleichfalls schöne auf der Combination $\infty R \,.\, -\frac{1}{2}R$ dieses Minerals. Wenn Friedel (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. V. Jahrg., 1872, S. 488) auf prismatischen Krystallen von Kalkspath nur ganz unregelmässige Ablagerungen von salpetersaurem Natron erhielt, in welchen die Krystalle dieses Salzes in keinerlei gesetzmässiger Beziehung zu den Axen des Kalkspaths gestellt waren, so beruhte Dies wohl darauf, dass die Benetzung des Kalkspaths durch die Lösung des Natronsalpeters nicht in genügender Weise hergestellt war. Wenn andererseits Bombicci (im Ausz. aus Mem. dell' Accad. delle sc. dell' Instit. di Bologna [3] VII, 123 in Chem. Centralbl. 1878, 438) gefunden zu haben glaubt, dass Kalkspath von jeder Gestalt selbst in die Ferne: durch Schichten fremdartiger Substanz, Firniss z. B., und selbst solche hindurch, welche durch die wässerige Lösung des Salzes nicht benetzt werden, orientirte Ablagerung von Natriumnitrat-Krystallen auf sich bewirke, so steht Dies mit dem bezüglich der vermeintlichen Fernewirkung der Krystallisationskraft zu Folgernden in Widerspruch; dass, wenn ein mit Firniss überzogener Krystall in einer Lösung der ihn bildenden Substanz weiter wächst, Dies darauf beruht, dass die Firnisschicht ihn an einzelnen Stellen nicht deckte, hatte

der einen, einen Krystall der anderen in regelmässiger Weise grösser werden zu lassen, bedingt. Die Uebereinstimmung der Formen ist noch grösser bei Chlornatrium und chlorsaurem Natron, aber wenn es auch gelingt, Würfel der letzteren Verbindung auf einem Würfel der ersteren sich ablagern zu lassen (es gelingt, wenn man in eine bei wenig höherer Temperatur gesättigte und langsam erkaltende Lösung von chlorsaurem Natron einen Chlornatriumwürfel einhängt), so sind doch die Krystalle des sich auflagernden Salzes nicht durch den Krystall, auf welchem sie sich bilden, orientirt sondern ganz unregelmässig ge-

---

übrigens schon Frankenheim 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 518) in richtiger Auffassung der von Wackernagel (Kastner's Archiv 1825, S. 294) beschriebenen Versuche erkannt. Bombicci's Angabe, dass die Energie der s. g. iso-orientirenden Kräfte, wie sie dem Kalkspath gegenüber dem salpetersauren Natron zukommen, sich am Intensivsten in der Nähe der Ecken und Kanten äussern, was namentlich bei den mit fremdartiger Substanz überzogenen bez.-w. gefirnissten Krystallen sich zeige, steht mit meinen Beobachtungen (Liebig's Annalen XCIV, 120; 1855) in so fern in Einklang, als nach diesen der Firniss, mit welchem man einen Krystall überzogen hat, bei dem Trocknen namentlich an den Kanten des Krystalls Lücken erhält, in welchen dann in der Lösung das Ansetzen orientirter Kryställchen statthat, von welchen aus der ganze Krystall überwachsen werden kann.

Der Zusammenhalt zwischen dem Kalkspath-Kernkrystall und dem ihm überwachsenden salpetersauren Natron ist immer nur ein geringer. Frankenheim gab 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 521) an, das salpetersaure Natron hafte auf dem Kalkspath dem Anschein nach nicht stärker als auf Glas. Ganz so schwach ist jedoch die Anhaftung nicht; dem Kalkspath orientirt aufgewachsene Natriumnitrat-Rhomboëder (es können sich auch nicht orientirte, dann nur sehr lose anhaftende auf ihm ablagern) sitzen immerhin so fest auf ihm, dass die Präparate aufbewahrt werden können und auch einige Erschütterung vertragen. Uebrigens habe ich schon 1855 (Liebig's Annalen XCIV, 128) darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei so unzweifelhaft isomorphen Ueberwachsungen wie bei denen von gewöhnlichem Alaun über Chromalaun die Hülle und der Kern immer nur geringen Zusammenhalt unter einander haben.

Alle eine solche Ueberwachsung bildenden Rhomboëder des salpetersauren Natrons zeigen unter einander Parallelismus der Flächen und der Kanten, aber dem Hauptrhomboëder des Kalkspaths gegenüber kann sich dieser Parallelismus nicht in gleicher Weise wiederfinden, da die Winkel an dem Rhomboëder der einen und dem der anderen Substanz nicht identisch sind; der Endkantenwinkel des Kalkspath-Spaltungsrhomboëders ist = 105° 5′, der entsprechende Winkel an dem Rhomboëder des salpetersauren Natrons = 106° 30′ oder doch nahezu so gross. Frankenheim, welcher 1836 (Poggendorff's Annalen XXXVII, 519) bei dem Krystallisirenlassen von Natronsalpeter auf Spaltungsflächen von Kalkspath die Rhomboëder des ersteren Salzes keineswegs alle unter sich parallel abgelagert fand (er beschrieb achterlei von ihm als in gesetzlicher Beziehung zu dem Kalkspathrhomboëder stehend betrachtete Aufwachsungsarten und meinte, seine Aufzählung sei wahrscheinlich noch lange nicht erschöpfend), war der Ansicht, bei der anscheinend parallelen Verwachsung beider Substanzen liege eine Rhomboëderfläche des Natronsalpeters so auf einer des Kalkspath-Spaltungsrhomboëders, dass eine Endkante des ersteren einer des letzteren parallel, die zweite aufliegende Endkante des ersteren zu der entsprechenden des letzteren um etwa 1° geneigt sei; dass diese gegenseitige Stellung der Rhomboëder der beiden Substanzen die überwiegend häufig vorkommende sei, gab er auch später (Poggendorff's Annalen CXI, 29; 1860) noch an. Richtiger ist sicher, auch nach dem von mir Beobachteten, was Sénarmont (vgl. S. 915, Anmerkung) angegeben hat: dass die Axen und die Hauptschnitte der Krystalle der einen und der anderen Substanz parallel gestellt sind.

stellt. Eben so wenig gelang es mir, Borax auf Augit, dessen Flächen mittelst Flusssäure angebeizt waren, orientirt krystallisiren zu lassen, und diesen beiden Substanzen kommt doch auch kaum geringere Uebereinstimmung ihrer Krystallformen, als dem Natronsalpeter und dem Kalkspath, zu. Und so liessen sich noch mehr Beispiele anführen, bei welchen der Uebereinstimmung der Krystallformen der betreffenden Substanzen ungeachtet die eine die andere nicht in regelmässiger Weise zu überwachsen vermag, wenn das zweite, was diese Befähigung und das Statthaben von wahrem Isomorphismus bedingt: analoge atomistische Zusammensetzung fehlt.

Aehnliche Uebereinstimmung der Krystallgestalten, wie der rhomboëdrische kohlensaure Kalk und der Natronsalpeter, wenn auch nicht ganz so grosse (es kommen grössere Verschiedenheiten der entsprechenden Winkel vor), zeigen der rhombische kohlensaure Kalk und der Kalisalpeter. G. Rose (Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., IV. Jahrg., 1871, S. 105) hat versucht, ob eben so wie Natriumnitrat auf Kalkspath auch Kaliumnitrat auf Aragonit orientirt ankrystallisire, und gleich der erste (wie es scheint, der einzige) Versuch ergab ihm, dass Dies in der That der Fall sei. Ich bin bei wiederholten Versuchen — auch bei Anwendung des S. 915 erwähnten Kunstgriffs oder wenn ich so verfuhr, dass ich auf dem mit Salpetersäure angeätzten und dann in einer Lösung von salpetersaurem Kali eingetaucht gewesenen Aragonitkrystall die ihm anhängende Lösung eintrocknen liess, um überhaupt vorerst auf ihm Salpeterkrystalle zur Ablagerung zu bringen, welche dann weiter wachsen sollten — weniger geschickt oder weniger glücklich gewesen; ich habe die orientirte Ueberwachsung von salpetersaurem Kali über Aragonit, wie ich es auch machte, nicht erhalten können. Aber ich bescheide mich gern (wie ich Dies auch in Beziehung auf andere von mir hier mitgetheilte negative Resultate thun werde), dass Ein so gut verbürgtes positives Resultat mehr beweist, als selbst eine grössere Anzahl negativer.

Dass der kohlensaure Kalk in seinen beiden Formen mit den salpetersauren Salzen des Natrons und des Kali's isomorph sei, hat man meiner Meinung nach anzuerkennen, wie ungleich auch der chemische Charakter der hiernach isomorphen Verbindungen ist und wenngleich Eine Art des Verhaltens isomorpher Substanzen: dass ein Krystall der einen bei Berührung mit einer übersättigten Lösung der anderen Ausscheidung von Krystallen der letzteren Substanz bedinge, für jene Verbindungen nicht constatirt werden konnte.[1])

Wenn der Nachweis der Befähigung zu regelmässiger Ueberwachsung bei atomistisch analog zusammengesetzten Substanzen, welche

[1]) Schon Frankenheim theilte mit (Poggendorff's Annalen CXI, 29; 1860), er habe niemals bemerken können, dass die Anwesenheit eines Kalkspathkrystalls

innerhalb des nämlichen Systems krystallisiren, dafür beweisend ist, dass diese Substanzen wirklich isomorphe sind, so wird auch andererseits die Beachtung des Vorhandenseins oder des Fehlens solcher Befähigung Anhaltspunkte für die Beurtheilung abgeben, ob bez.-w. wann innerhalb verschiedener Systeme aber in ähnlichen Formen krystallisirende Substanzen von atomistisch analoger Zusammensetzung als wirklich isomorphe zu betrachten seien.

Regelmässige Verwachsungen von Substanzen, deren Krystalle verschiedenen Systemen angehören, sind im Mineralreich vielfach beobachtet; zu Dem, was schon früher erkannt war und was Haidinger 1845 (in Dessen Handbuch der bestimmenden Mineralogie S. 279 ff.) in einer Zusammenstellung belehrender Beispiele verdeutlichte, ist seitdem noch Vieles hinzugekommen. Die Krystalle verschiedener Substanzen sind im Allgemeinen in der Art regelmässig verwachsen, dass Kanten, in welchen die Flächen unter nahezu demselben Winkel zu einander geneigt sind, parallel gerichtet bez.-w. dass gewisse Flächen des einen und des anderen Krystalls parallel oder annähernd parallel sind; in einzelnen Fällen setzen Spaltungsrichtungen des einen Krystalls fast ungeändert in die des anderen fort (wie z. B. für die Verwachsung des monoklinen Barytocalcits mit Kalkspath beobachtet ist); manchmal zeigen dabei die Krystalle der einen und der anderen Substanz parallele Stellung der Axen (bei Verwachsungen von Fahlerz mit Kupferkies z. B. Parallelismus der drei oktaëdrischen Axen des ersteren zu der Hauptaxe und den zwei Nebenaxen des letzteren), während in anderen Fällen eine eben so einfache Beziehung zwischen den Richtungen der Axen der Krystalle der einen und der anderen Substanz nicht vorhanden ist. Solche Verwachsungen sind gewöhnlich wohl als Aneinanderwachsungen, nicht als Ueberwachsungen in dem Sinne zu benennen, dass ein aus einer Substanz

die Uebersättigung einer Lösung von salpetersaurem Natron leichter verhindere, als die irgend eines anderen Krystalls. Friedel (Bulletin de la société chimique, nouvelle série, XVII, 482; 1872; auch Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. V. Jahrg., S. 488) hat bezüglich der Frage, ob der hier in Rede stehende Isomorphismus wirklich statthabe, hervorgehoben, dass bei seinen Versuchen ein Aragonitkrystall in einer übersättigten Lösung von salpetersaurem Kali niemals das Auskrystallisiren des letzteren Salzes bedingte; die Versuche mit Kalkspath und salpetersaurem Natron seien weniger beweisend gewesen, da übersättigte Lösungen des letzteren Salzes sich nur schwer erhalten lassen. Ich glaube nicht, dass diese Versuche einen Beweis gegen die Isomorphie des kohlensauren Kalks mit Kalium- bez.-w. mit Natriumnitrat abgeben, da das negative Resultat derselben ausser auf der Schwierigkeit, übersättigte Lösungen der hier in Betracht kommenden salpetersauren Salze darzustellen (es ist sogar geradezu in Abrede gestellt worden, dass solche wasserfrei krystallisirende Salze, wie z. B. salpetersaures Kali, überhaupt übersättigte Lösungen bilden können), auch auf der (von mir z. B. für Aragonit in wiederholten Versuchen nicht überwundenen) Schwierigkeit, die zur Einleitung einer Einwirkung erforderliche Benetzung des unlöslichen Krystalls durch die Lösung des salpetersauren Salzes herzustellen, beruhen kann.

bestehender Krystall durch eine andere Substanz wie durch seine eigene vergrössert wäre. Auf was Das beruht, dass eine krystallinische Substanz auf die Stellung eines in Berührung mit ihr sich bildenden Krystalls einer anderen Substanz in diesen Fällen und in ähnlichen, wie sie Frankenheim (bezüglich der Krystallisationen von Salzen, namentlich des Jodkaliums auf Glimmer) beobachtet hat, Richtkraft ausübt, lässt sich jetzt noch überall da nicht weiter verfolgen, wo es sich um atomistisch bestimmt nicht analog zusammengesetzte Verbindungen handelt. Aber es giebt auch regelmässige Verwachsungen von Krystallen aus verschiedenen Substanzen, bei welchen wir, was sie ermöglicht, als durch ähnlichen Bau der Molecüle der Substanzen, aus denen sie bestehen, bedingt ansehen können, so fern diese Substanzen atomistisch analoge Zusammensetzung besitzen. Es sind da vorzugsweise solche Fälle in Betracht zu ziehen, in welchen Ueberwachsung mindestens in ganz ähnlicher Weise wie bei unzweifelhaft isomorphen Substanzen (nicht blos Aneinanderwachsung) sich zeigt und die Frage näher herantritt, ob auch hier ungeachtet der Verschiedenheit der Krystallsysteme wahrer Isomorphismus zu statuiren sei.

Eine solche Ueberwachsung ist namentlich als zwischen Orthoklas und Albit statthabend schon lange beschrieben. Die bekanntesten Vorkommnisse dieser Art sind wohl die von Hirschberg in Schlesien und von Baveno, wo Krystalle von rothbraunem bez.-w. röthlichem Orthoklas: speciell die der als s. g. Hauptaxe angenommenen Richtung parallel sich erstreckenden Flächen derselben mit möglichst parallel gestellten Krystallen von weisslichem Albit überkleidet sind (seltener scheint die Ueberwachsung im entgegengesetzten Sinn: von monoklinem Feldspath über triklinem vorzukommen; Periklinkrystalle von Schmiern in Tyrol sind mit kleinen Orthoklaskrystallen in der Art besetzt beobachtet, dass die Krystallflächen und die Spaltungsrichtungen fast gleiche Lage haben). Nachdem Des Cloizeaux die Existenz des als Mikroklin bezeichneten, in seinen Winkelverhältnissen dem Orthoklas nahe kommenden und bisher für diesen gehaltenen aber triklinen Feldspaths von der Zusammensetzung des Orthoklases kennen gelehrt hatte, konnte vermuthet werden, die Ueberwachsung finde hier nicht zwischen Feldspathen, die verschiedenen Krystallsystemen angehören, sondern zwischen zwei triklinen: dem Mikroklin und dem Albit statt. Des Cloizeaux' zuerst bekannt gewordene Mittheilungen gaben über die Natur des als Orthoklas betrachtet gewesenen Minerals von Hirschberg Nichts an; C. Klein — damals, als ich mit der hier erörterten Frage mich zu beschäftigen anfing, noch mein College in Heidelberg — hat einen Theil eines mit Albit schön bekleideten Krystalls dieses Minerals als dünne, der basischen Endfläche parallele Platte optisch geprüft und ihn der Hauptmasse nach aus Orthoklas bestehend aber trikline Feldspathe

einschliessend befunden. In der nachher veröffentlichten ausführlicheren Abhandlung Des Cloizeaux' giebt auch Dieser (Annales de chimie et de physique [5] IX, 443; 1876) an, dass der basischen Endfläche parallele dünne Platten eines die s. g. Bavenoer Zwillingsbildung zeigenden Feldspaths von Schwarzbach bei Hirschberg und eines von Baveno sich als bestehend aus einer Grundmasse von Orthoklas mit Einschlüssen von Albit und solchen von Mikroklin erwiesen, welche symmetrisch zu Reihen geordnet sind. Man könnte daran denken, dass solche Einschlüsse es seien, welche die Anwachsung von Albit bedingen. Wahrscheinlich ist mir Dies nach Dem, was die optische Prüfung der Natur des Orthoklases von Hirschberg ersehen lässt, allerdings nicht; wäre es aber so, so würde die Frage, um welche es sich dreht, auch mehr verschoben als entschieden sein, denn dann hätte man es, wenn auch nicht mit Ueberwachsungen, doch noch mit orientirten Einwachsungen von Krystallen in einen einem anderen System zugehörigen Krystall zu thun.

Dafür, dass der hiernach als möglich erscheinende Isomorphismus zwischen Substanzen aus verschiedenen Krystallsystemen anerkannt werde, wäre doch ein jede Anzweiflung ausschliessender Nachweis, dass zwischen solchen Substanzen regelmässige Ueberwachsung statthaben kann, wünschenswerth. Ich habe, ob sie sich erhalten lasse, an zwei löslichen Substanzen geprüft, um ein etwaiges negatives Resultat von der Unsicherheit frei zu halten, welche bei Anwendung einer unlöslichen und einer löslichen nicht zu vermeiden ist: ob die erstere von der Lösung der zweiten wirklich vollkommen benetzt gewesen sei und ob nicht darauf, dass es an der Erfüllung dieser Bedingung gefehlt habe, das negative Resultat beruhe.

Während sonst entsprechende, atomistisch analog zusammengesetzte Verbindungen des Silbers und des Natriums isomorph in je dem nämlichen System krystallisiren — in mehreren Fällen, wenn auch nicht in allen, ist es wenigstens so —, zeigt das Chlorat des ersteren Metalls quadratische, das des letzteren reguläre Krystallgestalt. Marignac (Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques, Genève 1855, p. 60) hat darauf aufmerksam gemacht, dass den Krystallen des chlorsauren Silbers sich eine Stellung geben lässt, nach welcher die an ihnen vorherrschenden Flächen solchen, die an den Krystallen des chlorsauren Natrons auftretend die Gestalt derselben bestimmen, mit einer so annähernden Uebereinstimmung der Winkel entsprechen, wie sie auch bei unzweifelhaft isomorphen Verbindungen vorkommt [1]). Auch später noch hat Marignac da, wo

[1]) Nimmt man die an den Krystallen des chlorsauren Silbers gewöhnlich vorhandene quadratische Pyramide als eine zweiter Ordnung, $P\infty$, so entsprechen ihre Flächen und die dann als ∞P zu deutenden Prismaflächen dem Rhomben-Dodekaëder ∞O an den Krystallen des chlorsauren Natrons, die zu einander rechtwinkeligen

er sich für die Zulässigkeit der Annahme, in ähnlichen aber zu verschiedenen Systemen gehörenden Gestalten krystallisirende Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung seien isomorphe, aussprach (Archives des sciences physiques et naturelles XXXVI, 207; 1857) namentlich auf chlorsaures Silber und chlorsaures Natron als in dieser Art isomorphe Substanzen Bezug genommen. Fände für diese Verbindungen wahrer Isomorphismus statt, so wäre wohl für das Natriumsalz die Befähigung, das Silbersalz in regelmässiger Weise zu überwachsen, zu erwarten, so dass sich die Hauptaxe und jede der Nebenaxen eines Krystalls des letzteren Salzes in je eine der oktaëdrischen Axen der von dem ersteren Salz zu bildenden Krystallhülle verlängern. — Lässt man einen Krystall von chlorsaurem Silber in eine in langsamer Ausscheidung von chlorsaurem Natron begriffene Lösung dieses Salzes eingetaucht sein, so krystallisirt das letztere auf jenem Krystall, aber so unregelmässig wie auf einem Bindfadenknoten; die Krystalle des chlorsauren Natrons sind weder zu dem Krystall von chlorsaurem Silber in der so eben angegebenen Weise noch unter sich parallel gestellt. Ich habe den Versuch mehrmals und stets mit demselben Resultat angestellt.

Hiernach ist mir doch der Isomorphismus zwischen quadratisch krystallisirtem chlorsaurem Silber und regulär krystallisirtem chlorsaurem Natron sehr fraglich. Das Argument ist allerdings nur ein negatives; aber das Nichtvorhandensein von Isomorphismus zwischen den genannten Verbindungen wird sich überhaupt nicht in positiver Weise darthun lassen. Das Vorhandensein dieser Beziehung wäre durch nachgewiesene Befähigung zum Ueberwachsen ausser Zweifel gestellt. Es wäre es nicht durch die Existenz aus chlorsaurem Silber und chlorsaurem Natron gemischter Krystalle, welche, wenn sie zu

Flächen $0P$ und $\infty P \infty$ am chlorsauren Silber den Hexaëderflächen $\infty O \infty$ am chlorsauren Natron. Die so erzielte Uebereinstimmung der Krystallgestalten zeigen Fig. 6 (für das Natrium-) und Fig. 7 (für das Silbersalz). Die Neigungen der hiernach

Fig. 6.

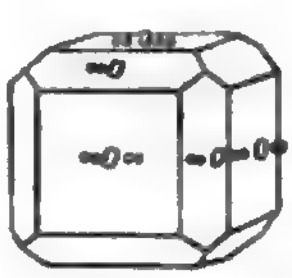
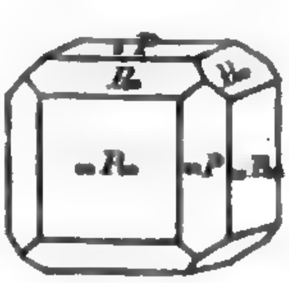


Fig. 7.



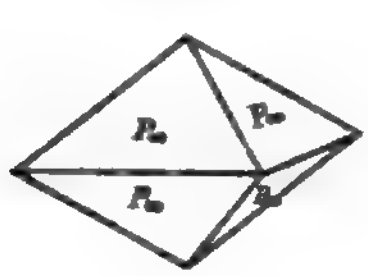
sich entsprechenden Flächen sind bei beiderlei Krystallen annähernd übereinstimmend (die Winkeldifferenzen sind so klein, dass sie in diesen Figuren gar nicht zum Vorschein kommen); die Neigungen $0P : P\infty$ (137° 0′) und $\infty P \infty : P\infty$ (133° 0′) am chlorsauren Silber differiren von der Neigung $\infty O \infty : \infty O$ (135° 0′) am chlorsauren Natron nur um 2°, die Neigung zwischen zwei Flächen der quadratischen Pyramide $P\infty$ in einer Endkante (122° 20′) am ersteren Salz ist von der Neigung zwischen zwei Dodekaëderflächen ∞O (120° 0′) an dem letzteren Salz nur um wenig mehr verschieden.

erhalten wären (einige von mir angestellte Versuche haben noch keine ergeben), voraussichtlich entweder die quadratische Form des einen oder die reguläre des anderen Salzes zeigen würden, wo man denn mindestens mit demselben Recht, wie auf Isomorphismus, auf Dimorphismus des die Form des anderen annehmenden Salzes schliessen könnte. Der Fall wäre ein ähnlicher, wie der von Topsöe (Wien. Akad. Ber., 2. Abth., LXVI, 5 ff.; 1872) beschriebene so interessante, dass die am Berylliumsulfat $BeSO_4 + 4\,H_2O$ vorkommende quadratische Pyramide sehr nahe dieselben Neigungen der Flächen zeigt, wie die ihr ähnliche Combination $\bar{P}\infty\,.\,\breve{P}\infty$ an dem rhombisch krystallisirenden entsprechend zusammengesetzten Berylliumseleniat[1]), und dass beide Salze gemischte Krystalle bilden, welche bei einem diesseits einer Grenze liegenden Verhältniss zwischen Schwefel und Selen (bei Gehalt an weniger als 4 At.-Gew. S auf 1 At.-Gew. Se) rhombisch und bei einem jenseits einer anderen Grenze liegenden Verhältniss zwischen Schwefel und Selen (bei Gehalt an mehr als $7\frac{1}{2}$ At.-Gew. S auf 1 At.-Gew. Se) quadratisch sind, während innerhalb dieser beiden Grenzen gemischte Krystalle nicht erhalten wurden. Auch hier ist die Ansicht, die beiden Salze seien ungeachtet der Zugehörigkeit an verschiedene Krystallsysteme isomorph, immer noch um Nichts berechtigter als die, dass einem jeden Dimorphismus in wesentlich verschiedenen, wenn auch sich so wie angegeben ähnlichen Formen zukomme; darüber, welche Ansicht die richtigere sei, zu entscheiden, könnte die Untersuchung, ob die Befähigung zum Ueberwachsen bei diesen (mir nicht zur Disposition stehenden) Verbindungen vorhanden sei, einen Anhaltspunkt abgeben, wie er durch das bezüglich der Existenz aus beiden Salzen gemischter Krystalle Bekannte nicht gewährt wird. Ein stetiger Wechsel des Mischungsverhältnisses von der Zusammensetzung des einen bis zu der des anderen Salzes scheint nicht stattzuhaben, sondern eine sprungweise Aenderung des Mischungsverhältnisses dann,

---

1) Die nachstehenden Figuren: Fig. 8 für das quadratische Berylliumsulfat und Fig. 9 für das rhombische Berylliumseleniat, und die angegebenen Winkel verdeutlichen die grosse Aehnlichkeit der Krystallgestalten dieser zwei Verbindungen:

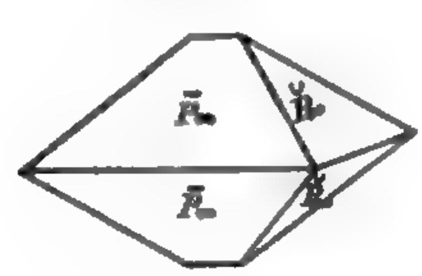
Fig. 8.



$P\infty : P\infty$ in d. Seitenkanten $= 86^\circ\,50'$

$P\infty : P\infty$ in d. Endkanten $= 121^\circ\,51'$

Fig. 9.



$\left\{\begin{array}{l}\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 86^\circ\,28' \\ \breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 84^\circ\,9'\end{array}\right.$

$\bar{P}\infty : \breve{P}\infty = 122^\circ\,44'$

wenn die Form der sich bildenden Krystalle einem anderen System als vorher zugehörig wird; es scheint hier ganz ähnlich zu sein wie bei solchen gemischten Krystallen, deren Bestandtheile mit Bestimmtheit als dimorphe zu betrachten sind: wie bei den aus $MgSO_4 + 7 H_2O$ und $FeSO_4 + 7 H_2O$ gemischten z. B., die (vgl. S. 905) bis zu Einem Grenzverhältniss Magnesium und Eisen enthaltend rhombisch wie das Bittersalz, über ein davon abspringendes Verhältniss hinaus monoklin wie der Eisenvitriol sind. Einem stetigen Wechsel des Mischungsverhältnisses von den Krystallen, die dem einen, zu denen, die dem anderen System zugehören, müsste ein allmäliger Uebergang zwischen den Formen und zwischen den optischen Eigenschaften, wie sie das eine und das andere System charakterisiren, entsprechen, welcher sich doch, so viel ich es beurtheilen kann, nur sehr schwer denken liesse. Gewiss war die Aehnlichkeit der, wenn auch in verschiedene Systeme gehörenden Gestalten der zwei hier besprochenen Berylliumverbindungen ganz dazu angethan, eher an Isomorphismus beider Substanzen als an Dimorphismus einer jeder derselben glauben zu lassen; aber die Unterscheidung des Mikroklins von dem Orthoklas hat uns doch gelehrt, wie ähnlich die in verschiedene Systeme gehörenden Krystallgestalten einer jetzt als dimorph anzuerkennenden Verbindung sein können.

Der Begriff des Isomorphismus ist im Lauf der Zeit mehr und mehr erweitert worden. Nicht nur solche Verbindungen, welche als atomistisch analog zusammengesetzte wirklich übereinstimmende Krystallgestalten innerhalb des nämlichen Systemes zeigen, hat man als isomorphe betrachtet, sondern auch solche, deren demselben System angehörige Formen nichts oder wenig Uebereinstimmendes haben, so dass die Annahme sehr verschiedener Axenverhältnisse als geboten erschien, wenn nur die relativen Axenlängen der einen und der anderen Substanz annähernd in einfachen Beziehungen zu einander stehen, und auf solchen Grund hin wurden auch Verbindungen, die in verschiedenen Systemen krystallisiren, als isomorphe bezeichnet; selbst die Analogie der atomistischen Zusammensetzung ist als Bedingung dafür, dass zwei Verbindungen als isomorphe anzusehen seien, nicht eingehalten worden. An Sicherheit hat der für die Chemie so wichtige Begriff des Isomorphismus damit Nichts gewonnen, und was er an Schlussfolgerungen gestattet, ist dadurch beeinträchtigt. Ihm, wenn auch in grosser Beschränkung, mehr Festigkeit und Anwendbarkeit zu Schlussfolgerungen zu geben, dürfte das hier (S. 900 ff.) befürwortete Kriterium für isomorph zu nennende Substanzen: Befähigung zur Bildung gemischter Krystalle oder zum Ueberwachsen, von Nutzen sein.

223. C. Rössler: Ueber eine neue Bestimmung des Mangans mit Anwendung des Volhard'schen Silbertitrirverfahrens.

(Eingegangen am 6. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die wichtige Rolle, welche das Mangan gegenwärtig in der Eisenindustrie spielt, macht die quantitative Bestimmung dieses Metalles zu einer so häufig auszuführenden analytischen Operation, dass sich lange schon das Bedürfniss fühlbar gemacht hat, eine Methode zu besitzen, welche rasch zum Ziele führt, dabei einfach in der Ausführung und von einer für die Zwecke der Technik ausreichenden Genauigkeit ist. Es beweisen dies die mehrfach während der letzten Zeit erschienenen Arbeiten, welche sich mit diesem Gegenstande befassen [1]). Die im Folgenden beschriebene Methode dürfte den genannten Bedingungen mehr entsprechen, wie irgend eine der bisher bekannten; sie beruht auf der Abscheidung des Mangans in der Form von Manganoxyd-Silberoxydul.

Wöhler [2]) beobachtete zuerst den Niederschlag von tief schwarzer Farbe, welcher entsteht, wenn man zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung eines Manganoxydulsalzes ein Alkali giebt. Er hielt denselben für ein Gemenge von metallischem Silber mit Manganhyperoxyd.

H. Rose [3]) untersuchte den Körper später genauer und erkannte ihn als eine Verbindung von Manganoxyd mit Silberoxydul in einer Zusammensetzung, entsprechend der Formel: Ag_4O, Mn_2O_3. Behufs Darstellung der reinen Verbindung giebt derselbe zwei verschiedene Verfahrungsweisen an. 1) Man erwärme eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit überschüssigem, feuchten Silberoxyd und wasche den entstandenen schwarzen Niederschlag mit warmem Wasser aus. 2) Man giesse eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul in ammoniakalische Silberlösung und wasche den Niederschlag mit kaltem Wasser.

Bringt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit ammoniakalischer Silberlösung zusammen, sei es in der Kälte oder in der Wärme, so bleibt ein Theil des Mangans gelöst und zwar ist dessen Menge abhängig von der Menge des vorhandenen Ammonsalzes, so dass bei Gegenwart einer hinreichend grossen Menge desselben die Entstehung des schwarzen Niederschlags gänzlich verhindert wird. Fügt man dagegen zu einer mit überschüssigem Silbernitrat versetzten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche man zum Sieden erhitzt hat, so lange eine Lösung von kohlensaurem Natrium, als noch

---

[1]) Siehe u. a. F. Kessler, Zeitschr. für analyt. Chemie 18, 1, sowie auch Classen, a. a. O. 18, 175.

[2]) Pogg. Ann. 41, 344.

[3]) Desgl. 101, 229.

ein Niederschlag entsteht und digerirt denselben darauf mit etwas Ammoniak, um das mit gefällte Silbercarbonat zu lösen, so ist die Fällung des Mangans eine vollständige. Der Niederschlag hat zugleich eine der obigen Formel genau entsprechende Zusammensetzung, indem, wie H. Rose schon angiebt, der Verbindung als solcher durch Ammoniak nur Spuren von Silberoxyd entzogen werden. Hierauf gründet sich die in Rede stehende Methode, deren Ausführung am zweckmässigsten auf die folgende Art geschieht.

Zu der in einem Halb- oder Viertelliterkolben befindlichen Lösung, welche das Mangan in Form eines Oxydulsalzes enthält und frei sein muss von Chlor oder einem anderen Halogen, sowie von solchen organischen Substanzen, welche Silberlösung reduciren, gebe man eine abgemessene Menge Silberlösung von bekanntem Gehalt (im Liter 10.8 g Silber) und zwar betrage dieselbe mehr, als zur Fällung des Mangans erforderlich ist. Man erhitze jetzt den Kolben auf dem Wasserbade und setze soviel einer Lösung von kohlensaurem Natrium hinzu, bis nicht allein die schwarze Verbindung, sondern auch das überschüssige Silber, vollständig gefällt ist, welches zuletzt geschieht. Darauf füge man Ammoniak in nicht allzu grosser Menge hinzu (auf je 50 ccm der Silberlösung ca. 10 ccm von 0.958 spec. Gew.), schwenke einige Male um, kühle den Kolben ab, fülle ihn mit Wasser bis zur Marke und schüttele gut um. Alsdann filtrire man durch ein Faltenfilter in ein trockenes Becherglas und bestimme in einem abgemessenen Volumen das darin enthaltene Silber nach der von Volhard angegebenen Weise mittelst Rhodanlösung, nachdem man zuvor die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert hat. Durch eine einfache Rechnung erfährt man dann diejenige Menge Silberlösung, welche zur Fällung des vorhandenen Mangans erforderlich war. Bei dem geringen Rauminhalt, welchen der Niederschlag einnimmt, kann dieser bei der Berechnung selbstredend ausser Acht gelassen werden. Da die Verbindung auf 1 Atom Mangan 2 Atome Silber enthält, so entspricht 1 ccm der Silberlösung 0.00275 g Mangan.

Zur Prüfung des Verfahrens diente eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche, als Mittel von mehreren mit einander übereinstimmenden Versuchen, in 1 ccm 0.00896 g Mangan enthielt. Die beiden folgenden Bestimmungen mögen hier als Belege angeführt werden.

I.

Manganlösung	6 ccm
Silberlösung	25 ccm
Inhalt des Kolbens. . .	200 ccm
titrirtes Filtrat	164 ccm
gebrauchte Rhodanlösung	5.0 ccm
Titer 25 ccm Silberlösung =	26.85 ccm Rhodanlösung
Mangan angewendet . .	0.0537 g,
- gefunden . . .	0.0532 - .

II.

Manganlösung	7 ccm
Silberlösung	25 ccm
Inhalt des Kolbens. . .	200 ccm
titrirtes Filtrat	160.5 ccm
gebrauchte Rhodanlösung	2.1 ccm
Titer wie oben	
Mangan angewendet . .	0.0627 g,
- gefunden . . .	0.0621 - .

Die Methode ist auch anwendbar bei Gegenwart von Eisen, ohne dass es hierbei nothwendig ist, dasselbe zuvor abzuscheiden. Das Eisen muss in diesem Falle in Form eines Oxydsalzes vorhanden sein, eventuell durch etwas Salpetersäure in ein solches übergeführt werden. Nachstehende Analyse mag das Gesagte bestätigen.

Lösung von 1 g Eisen (Klavierdraht) in Salpetersäure.

Manganlösung	11.95 ccm
Silberlösung	50 -
Inhalt des Kolbens. . .	500 -
Titrirtes Filtrat	400 -
Gebrauchte Rhodanlösung	9.7 -
Titer wie oben.	

Mangan angewendet 0.1070 g, gefunden 0.1065 g.

Bei der Bestimmung des Mangangehaltes in den verschiedenen Eisensorten, dem Spiegeleisen und dergl., worauf das Verfahren wohl zumeist Bezug haben dürfte, stellt sich diesem in so fern ein Hinderniss entgegen, als die bei der Auflösung in Salpetersäure sich bildenden organischen Substanzen reducirend auf die Silberlösung einwirken, was zur Folge hat, dass das Resultat um ein nicht Unwesentliches zu hoch ausfallen kann. Dieser Fehler lässt sich dadurch beseitigen, dass man das Eisen zuvor durch essigsaures Natrium entfernt, wodurch man zugleich bewirkt, dass sich die Silberlösung reducirende, organische Substanzen in den Niederschlag des basischen Eisenacetates begeben. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr nahe überein mit denen, welche man durch die Gewichtsanalyse erhält. Die Ausführung geschieht am zweckmässigsten in der folgenden Weise.

Man löse in einem Halbliterkolben das feinpulverisirte Eisen in Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. auf, stumpfe die freie Säure mit kohlensaurem Natrium ab, gebe die erforderliche Menge essigsaures Natrium hinzu und erhitze zum Kochen. Alsdann kühle man ab, füge Wasser zu bis zur Marke, schüttele um, filtrire und behandle nun einen abgemessenen Theil des Filtrates in der oben angegebenen Weise.

Von einem im Handel vorkommenden „Ferromangan", welches bei der Gewichtsanalyse einen Gehalt von 38.30 pCt. Mangan ergab, wurden 2 Bestimmungen ausgeführt, eine, bei welcher die Silberlösung

direct zu der Auflösung in Salpetersäure gegeben wurde, und eine zweite, bei welcher man das Eisen zuvor abgeschieden hatte.

I.

Ohne vorangegangene Abscheidung des Eisens.

Angewendete Substanz .	0.2655 g
Silberlösung	50 ccm
Inhalt des Kolbens . . .	500 -
Titrirtes Filtrat	400 -
Gebrauchte Rhodanlösung	8.3 -

Titer: 25 ccm Silberl. = 26.85 ccm Rhodanl.

Mangangehalt gefunden 41.78 pCt., desgl. durch die Gewichtsanalyse 38.30 pCt.

II.

Nach vorangegangener Abscheidung des Eisens.

Angewendete Substanz .	0.5311 g
Inhalt des Kolbens I . .	500 ccm
- - - II . .	500 -
Filtrat I . .	200 -
(Titrirtes) - II . .	400 -
Silberlösung	50 -
Gebrauchte Rhodanlösung	17.65 -
Titer wie oben.	

Mangangehalt gefunden 38.13 pCt., desgl. durch die Gewichtsanalyse 38.30 pCt.

Selbst dann, wenn weitere Erfahrungen beweisen sollten, dass das hier mitgetheilte Verfahren in Bezug auf seine Genauigkeit den strengsten Anforderungen nicht genügt, immerhin wird man sich seiner mit Vortheil in der Praxis bedienen können, zumal da dessen Anwendung kaum viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, wie eine Titrirung des Eisens vermittelst Chamäleonlösung. — Die Beantwortung der Frage, ob sich die Methode auch zur Bestimmung des Kobalts, welches mit Silber eine in der Zusammensetzung analoge Verbindung bildet, anwenden lässt, möchte ich mir vorbehalten.

Darmstadt, im Mai 1879.

---

224. G. Lunge: Ueber den Gehalt des Weines an Schwefelsäure.

(Eingegangen am 12. Mai 1879; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Zeitschr. für anal. Chemie XVIII, 236 findet sich eine Angabe von Hrn. Nessler, welche meiner Ansicht nach sofortige Berichtigung erheischt, um nicht noch mehr Unsicherheit in die Beurtheilung der Resultate von Weinanalysen zu bringen, als ohnehin schon besteht. Gestützt auf die Autorität des Oberapothekers und

Professors Marty im Val-de-Grâce meint Nessler, dass man keinen Wein für gegypst ansehen könne, welcher im Liter nicht mehr als 3.28 g Schwefelsäure (SO_4H_2) oder 5.83 g Kaliumsulfat enthalte. Daher hätte Hr. Claus einen Wein, welcher im Liter 2.01 g Schwefelsäure zeigte, noch nicht für gegypst erklären sollen. Weiterhin (S. 239) citirt Nessler die bekannten Verfügungen des französischen Kriegsministeriums, wonach für die für Militärspitäler bestimmten Weinlieferungen ein Maximum, früher von 4 g, seit 1876 von 2 g Kaliumsulfat im Liter festgesetzt wird, und zwar meint er, dass dadurch Wein bis zu diesem Gehalte als nicht gegypst erklärt werde. Freilich stimmt dies nicht zu dem angeblichen Resultate aus Marty's 38 Analysen, und ebensowenig auf der anderen Seite zu einer eigenen Angabe von Nessler (Der Wein, seine Bestandtheile etc., 2. Aufl., S. 108), wonach ihm nur einmal ein Wein von 0.063 pCt. Schwefelsäure vorgekommen sei, was man überhaupt für das Maximum in reinem Wein erklären müsse. Wahrscheinlich steht hier „Schwefelsäure" für SO_3, was einem Maximum von 1.36 Kaliumsulfat im Liter entsprechen würde.

Nun beruhen aber die beiden obigen Citate von Nessler auf einem Irrthum, welchen festzustellen mir von Wichtigkeit scheint, ehe er sich weiter auf Nessler's Autorität hin fortpflanzt. In Bezug auf die Grenzwerthe von Marty hat sich Nessler grade um das Zehnfache geirrt, indem er übersehen hat, dass in dem von ihm (übrigens mit falscher Jahreszahl) citirten Aufsatze Marty's im Journ. de pharm. et de chim. 1877, p. 273 „centigrammes" nur ein Druckfehler für „milligrammes" ist. Man kann kaum begreifen, dass ihn die gradezu monströse Ziffer 5.83 g, welche mit seiner oben erwähnten, auch schon als exceptionell hoch bezeichneten Maximalangabe von 1.36 g, und selbst mit dem angeblich vom Kriegsministerium für ungegypsten Wein gestellten Maximum von 2 g in schroffem Widerspruch steht, nicht zu näherem Eingehen auf den kurzen Aufsatz Marty's veranlasst hat, dessen Zweck ausschliesslich der ist, den Militärspitälern etc. ein einfaches Verfahren zur Untersuchung des Weines in dieser Beziehung an die Hand zu geben. Hätte Nessler sich Marty's Vorschrift angesehen, so hätte er den Irrthum sofort entdecken müssen. Man soll nämlich eine Normallösung von 14 g Chlorbarium und etwas Salzsäure in 1 l Wasser machen, von welcher je 10 ccm grade 0.1 K_2SO_4 sättigen. Wenn man nun zu 50 ccm des Weines 10 ccm der Chlorbariumlösung setzt und filtrirt, so darf im Filtrat durch Chlorbarium kein weiterer Niederschlag entstehen. Trifft dieses ein, so entspricht der Wein dem Ministerialerlasse; er enthält nicht über $20 \times 0.1 = 2$ g K_2SO_4 im Liter, ist also nicht zu stark gegypst. Ob er aber überhaupt gegypst sei, erfahre man, wenn man zu 50 ccm des Weines 3 ccm der Chlorbariumlösung setze, filtrire

und im Filtrat auf Schwefelsäure reagire, welche jetzt abwesend sein soll. Nun ist 3 ccm seiner Normallösung nur = 0.03 g K_2SO_4, also auf ein Liter Wein das Zwanzigfache = 0.6 g, was zu dem von ihm ermittelten Maximalgehalt von 0.583 g stimmt. Wenn nun auch in Nessler's Quelle „583 centigrammes“ steht, so musste ihm doch auch ohne die eben geführte, einfache Nachrechnung auffallen, welcher Widersinn in Marty's Aufsatz kommt, wenn man diesen Druckfehler (cg für mg) nicht corrigirt. Marty selbst scheint den Fehler nicht zu verschulden; wenigstens steht im Moniteur Scientifique 1877, S. 990 (wo als Quelle „Récueil de Mémoires de médécine, de chirurgie et de pharmacie militaires, nov.-déc. 1876“, augenscheinlich die ursprüngliche Veröffentlichung, angegeben ist) ganz richtig 0.109 g und 0.194 g für die Minima, 0.328 g und 0.583 g für die Maxima von Schwefelsäure, resp. Kaliumsulfat, per Liter. (Marty's angebliches Minimum von 194 „Centigramm“ wäre ja weit über Nessler's eigenem exceptionellem Maximum von 1.36 g K_2SO_4!).

Genau dieselben Zahlen finden sich auch in einem neueren Aufsatze von Marty (Monit. scient. 1878, S. 1059), worin das Gypsen des Weines ausführlich besprochen ist, und wo es in wörtlicher Uebersetzung heisst: „Wenn die Menge von Kaliumsulfat über 0.583 g im Liter steigt, so kann man behaupten, dass der Wein gegypst oder mit gegypsten Wein gemischt sei. Das Kriegsministerium hat die Grenze der Zulässigkeit von gegypstem Wein (vin plâtré) für die Lieferungen auf 2 g Kaliumsulfat im Liter festgesetzt. Darüber hinaus wird Wein nicht zugelassen. Nach meiner Meinung ist das eine übermässige Duldungsgrenze (une limite de tolérance extrême).“ Hieraus geht klar hervor, dass bei der Grenze von 2 g nicht daran gedacht ist, dass Wein bis zu dieser Grenze überhaupt gar nicht als gegypst angenommen werde, sondern dass jener Betrag nur das Aeusserste sei, was man der notorisch in ganz Südfrankreich namentlich bei geringen Weinen üblichen Praxis des Gypsens nachgeben wolle.

Wenn also Nessler die 38 Analysen Marty's als maassgebend ansicht, so reducirt sich das zulässige Maximum von Kaliumsulfat von 5.83 auf 0.583 g im Liter. Ob der letztere Betrag auch für deutsche Weine angenommen werden kann, ist ja eine andere Frage; keinesfalls aber darf man den erwähnten Druckfehler als Argument brauchen. Die Richtigstellung dieser Sache schien mir um so nöthiger, als solche Irrthümer bei einer hoffentlich in Aussicht stehenden, amtlichen Festsetzung von Grenzwerthen für Nahrungsmittelanalysen Unheil anrichten können.

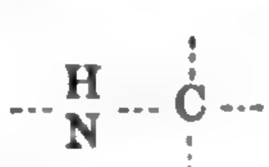
Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

225. Otto N. Witt: Ueber neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit [1]) habe ich den Versuch gemacht, den Zusammenhang zwischen der Constitution färbender Verbindungen und ihrer Natur als solche aufzuklären und anschaulich zu machen. Ich stellte dann als den Satz auf, dass die Farbstoffnatur durch die Anwesenheit zweier Gruppen bedingt sei, deren einer die Rolle zufiele, das Molekül des Farbstoffes zur Salzbildung als Base oder Phenol fähig zu machen, deren andere aber die Farbstoffnatur wesentlich bedingte. Dieser letztern gab ich, als wahren Farbstoffträger den Namen „Chromophor" und erläuterte an den damals bekannten Farbstoffen die Natur der verschiedenenen Chromophore. In einem damals nicht veröffentlichten Vortrage vor der Londoner Chemischen Gesellschaft sprach ich die Vermuthung aus, dass der Chromophor des Rosanilins sich aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammensetze, eine Vermuthung, die sich in der später erkannten Constitution des Rosaniline völlig bewährt hat. Seit jener Zeit habe ich mich unausgesetzt mit Studien über denselben Gegenstand befasst und bin dabei zunächst durch die Erkenntniss der enorm chromophorischen Eigenschaften der Gruppe — N = N — zur Einführung einer Reihe von Körpern in die Industrie veranlasst worden, die als „Azofarbstoffe" zur allgemeinsten Geltung gelangt sind. Spätere Studien haben zur Erkenntniss feinerer Beziehungen geführt; da aber das Thema noch lange nicht erschöpft ist, so habe ich, mit Ausnahme einer mündlichen Besprechung in der Londoner Chemischen Gesellschaft weitere Veröffentlichungen aufschieben zu müssen geglaubt. Dagegen sind die zur Belegführung meiner Ansicht unternommenen Versuche soweit vorgeschritten, das ich, wenn auch nur zur Sicherung ungestörter Fortführung meiner Arbeit einiges aus derselben mittheilen zu müssen glaube.

Die schönen, neuerdings erschienenen Arbeiten über die Constitution des Rosanilins lassen als Chromophor desselben die vierwerthige Gruppe



erscheinen. Dadurch ist der directe Beweis für die chromophorischen Eigenschaften einer aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Kette erbracht. Da ferner ausser obiger, einfachster Verkettung von Stickstoff und Kohlenstoff sich noch mancherlei andere Combinationen

[1]) Diese Berichte IX, 522.

denken liessen, denen durch doppelte Atomverkettung (wie in der Azogruppe im Vergleich zur Hydroazogruppe) sogar noch erhöhte Farbstoff gebende Eigenschaften zuzuschreiben waren; so habe ich in meinen Versuchen zur Auffindung neuer Farbstoffklassen durch Synthese neuer Chromophore ganz besonders in der angedeuteten Richtung gearbeitet. Es ist mir nun gelungen, durch äusserst gelinde Oxydation von Amido- und Methylgruppen eine Anzahl neuer Farbstoffe darzustellen, welche die Representanten ebenso vieler Reihen neuer Farbstoffe bilden und denen höchst wahrscheinlich aus Stickstoff und Kohlenstoff zusammengesetzte Chromophore zukommen. Durch die nachfolgenden Versuche habe ich zu beweisen gesucht, dass dieses in der That der Fall ist. — Genauer ausgearbeitet sind bis jetzt nur Versuche, in denen Amide des Toluols als Methyllieferanten zur Anwendung kamen und von diesen habe ich wiederum das Metatoluylendiamin zunächst bearbeitet, weil dasselbe leicht erhältlich und ohne Zuthun von Säuren in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist.

Behandelt man die Lösungen molekularer Mengen von Anilinchlorhydrat und Metatoluylendiamin mit gelinden Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid oder Ferridcyankalium, so findet Farbstoffbildung statt. Viel glatter verläuft die Reaction, wenn man statt des Anilins das Dimethylparaphenylendiamin anwendet. Die Gruppe

$$N\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

kommt gar nicht zur Geltung und nur die Amidogruppe wird angegriffen, wenn die Lösung andere, methylführende Moleküle dem Oxydationsmittel darbietet. Die Verwendung aber gerade dieser primären Base wurde durch die nachfolgende Ueberlegung geboten.

Versuche hatten gelehrt, dass die zur Erzeugung des neuen Farbstoffes nöthige Menge Oxydationsmittel 4 Atomen Wasserstoff auf ein Gemisch von je 1 Molekül der beiden Basen entspricht. Da nun aber auch 4 Atome Wasserstoff nöthig sind, um Nitrosodimethylanilin in Dimethylparaphenylendiamin überzuführen, so erschien es als möglich, dass bei directer Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluylendiamin unter Austritt von Wasser derselbe Farbstoff entstehen würde, den man durch Oxydation obigen Basengemisches erhält. Damit wäre dann gleichzeitig der Beweis erbracht, dass in der Oxydationsmethode das Dimethylphenylendiamin nicht mehr als zwei Wasserstoffatome und zwar die am primären Stickstoffatom sitzenden, verliert.

Der Versuch hat diese Voraussetzungen Schritt für Schritt bestätigt. Vermischt man die Lösungen molekularer Mengen Metatoluylendiamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in warmem Wasser, so entsteht sofort eine tiefblaue Lösung, aus der durch Fällung mit Salz und Waschen des abfiltrirten Niederschlages mit Wasser bis zur

wiederbeginnenden Lösung der Farbstoff analysenrein dargestellt werden kann. Die sorgfältigste Vergleichung mit dem durch Oxydation der gemischten Diamine dargestellten Produkte, belehrte mich über die vollständige Identität beider.

Vermischt man die mit warmem Wasser bereiteten und auf etwa 30° abgekühlten Lösungen von 36 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (1 Molekül), 24 g Metatoluylendiamin in je ½ l Wasser, so färbt sich das Gemisch unter Erwärmung intensiv grün. Die Farbe schlägt alsbald in Tiefblau um, und aus der Lösung scheiden sich beim ruhigen Stehen zunächst warzige, später schön entwickelte, zu Rosetten vereinigte, flach prismatische, kupferbraun metallisch glänzende Krystalle aus. Die Ausbeute ist sehr bedeutend. Aus der Mutterlauge kann mehr von dem Farbstoff gefällt werden. Verwendet man einen Ueberschuss von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat oder Toluylendiamin, so lässt sich derselbe ebenfalls unverändert in der Mutterlauge wiederfinden. Zur Analyse wurden verschiedene Muster verschiedener Darstellungsweise verwendet. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches erst weit über 100° entweicht, da aber, wie weiter unten gezeigt werden wird, Wasser bei dieser Temperatur eine tiefgreifende Zersetzung bewirkt, so musste die krystallwasserhaltige Substanz zur Verbrennung verwandt werden. Die erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel

$$C_{15}H_{18}N_4 . HCl + H_2O.$$

Berechnet für	$C_{15}H_{18}N_4.HCl+H_2O$		Gefunden I	II	III	IV	V	VI	VII
C_{15}	180	58.44	58.31	58.52	57.98	58.37	—	—	—
H_{21}	21	6.82	7.37	7.12	7.19	7.21	—	—	—
N_4	56	18.18	—	—	—	—	18.66	17.88	18.10
O	16	5.19	—	—	—	—	—	—	—
Cl	35.5	11.36	—	—	—	—	—	—	—
	308.5	99.99.							

Charakteristisch für die Substanz ist das allmälige Zerfallen grosser Krystalle in feines Krystallmehl und die hüpfende Bewegung der kleinen Kryställchen, wenn dieselben aus dem Exsiccator in die Zimmeratmosphäre gebracht werden, jedenfalls auf Hygroscopicität beruhend. Der neue Farbstoff löst sich leicht, mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Spuren von Säuren genügen aber um diese Lösung in rothbraun überzuführen (Bildung saurer Salze — Analogie mit Rosanilin) essigsaures Natron regenerit das neutrale Salz. Ammoniak und Alkalien fällen die freie Base als braunes Harz von unerquicklichen Eigenschaften. Beim Liegen an der Luft färbt sich die Base kupferig, wohl unter Bildung des Carbonates, ähnlich dem Rosanilin.

Die Bildungsweise dieses Körpers lässt keinen Zweifel darüber, dass der Rest des Dimethylphenylendiamins

$$\begin{array}{l} N \begin{array}{l}\cdots CH_3 \\ \cdots CH_3\end{array} \\ \vdots \\ C_6\,H_4 \\ \vdots \\ N{=}{=} \end{array}$$

in irgend einer Weise mit dem Reste des Toluylendiamins in Verbindung steht; ob aber mit einem Stickstoff oder einem Kohlenstoffatom oder mit beiden, darüber konnte nur die Reduction des neuen „Toluylenblaus“ Auskunft geben. Die bei so niedriger Temperatur verlaufende Reaction machte einen Angriff aromatischen Wasserstoffs unwahrscheinlich. Bewiesen wurde aber dieses durch die Thatsache, dass Phenylendiamin bei gleicher Behandlung mit Nitrosodimethylanilin erst beim Erwärmen einen Farbstoff erzeugte, der sich von meinem neuen Blau mindestens so stark unterschied, als das Coupier'sche „Gris“ vom Rosanilin. Eine directe Verkettung der Stickstoffatome hätte zu einem Azokörper

$$\begin{array}{l} N \begin{array}{l}\cdots CH_3 \\ \cdots CH_3\end{array} \\ \vdots \\ C_6\,H_4 \\ \vdots \\ N \\ \| \\ N \\ \vdots \\ C_6\,H_3\,CH_3 \\ NH_2 \end{array}$$

geführt, dessen nahe Verwandtschaft zum Chrysoïdin die blaue Farbe der neuen Verbindung kaum rechtfertigte. Dagegen konnte das in meiner Analyse als Wasser berechnete Wasser dem Moleküle angehören und letzteres vielleicht den neuen Chromophor (?)

$$\begin{array}{l} \vdots \\ N \cdots OH \\ \vdots \\ N \cdots H \\ \vdots \end{array}$$

enthalten. Die dritte Möglichkeit endlich, Angriff der Methylgruppe, konnte nur zu der Formel

$$\begin{array}{l} N \begin{array}{l}\cdots CH_3 \\ \cdots CH_3\end{array} \\ \vdots \\ C_6\,H_4 \\ \vdots \\ N \\ \| \\ CH \\ \vdots \\ C_6\,H_3\,.\,NH_2 \\ NH_2 \end{array}$$

führen. War Stickstoffverkettung mit oder ohne Sauerstoffeintritt vorhanden, so mussten bei der Reduction Dimethylparaphenylendiamin und Toluylendiamin regenerirt werden, unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff. Hätte Kohlen- Stickstoffverkettung stattgefunden, so war die Sprengung nur der doppelten Bindung und die Entstehung einer neuen Base, unter Absorption nur zweier Wasserstoffatome denkbar.

Die Reduction habe ich mittelst einer sauren Normallösung reinen Zinnchlorürs ausgeführt und mich dabei überzeugt, dass, wenn auf ein Molekül des Farbstoffs mehr als ein Atom Zinnchlorür zugesetzt wurde, der Ueberschuss unangegriffen blieb. Die Reduction erfolgt beim Uebergiessen des Farbstoffes mit der Zinnlösung sofort und unter Erwärmung. Zur Vervollständigung der Reduction wurde auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs entzinnt und durch Abdampfen ein äusserst zersetzliches, krystallinisches, hellgraues Chlorhydrat erhalten, welches durch alle Oxydationsmittel, sowie durch Platinchlorid sofort in Toluylenblau zurückverwandelt wird. Die Ueberführung dieses Körpers in ein analysirbares Derivat hat unendliche Schwierigkeiten bereitet. Zunächst habe ich mich überzeugt, dass ich nicht ein Gemisch der Chlorhydrate von Dimethylparaphenylendiamin und Toluylendiamin in Händen hatte. Ein solches Gemisch geht beim Verreiben mit trocknem Natriumacetat und Erhitzen mit Acetanhydrid in einem Körper über, der sich durch Behandlung mit Säuren in Acetyltoluylendiamin vom Schmelzpunkt 219—220° und Acetyldimethylparaphenylendiamin trennen lässt. Für letzteres fand ich den Schmelzpunkt 131°, auch dass es unzersetzt destillirt, ein äusserst schwerlösliches, federig krystallisirenden Pikrat und prismatisches Platindoppelchlorid liefert, Angaben, die mit den kürzlich erschienenen Mittheilungen Wurster's genau übereinstimmen. Diese Base löst sich leicht in Benzol und krystallisirt sehr schön aus diesem Lösungsmittel. Ihr Chlorhydrat giebt mit Oxydationsmitteln eine geringe gelbe Färbung.

Kein derartiger Körper liess sich durch Acetylirung der aus dem Blau erhaltenen Base gewinnen. Allerdings entstand ein basisches Acetylderivat, ein Beweis für die Intactheit der Gruppe

$$N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}.$$

Dasselbe krystallisirte in undeutlichen Warzen aus Alkohol. In Benzol war es unlöslich. Das Pikrat war amorph und schmierig. Das Platindoppelsalz zerfiel im Momente der Entstehung unter Reduction des Platinchlorides. Die wiederholte Krystallisation führte zur Verschmierung, ein Destillationsversuch zur Verkohlung. Alle Oxydationsmittel, ja selbst der Sauerstoff der Luft bewirkten die Bildung eines schmutzigvioletten Farbstoffes.

Endlich wurde in dem Zinndoppelsalze des Reductionsproduktes das gesuchte Präparat gefunden. Die entzinnte Lösung wird stark eingedampft und mit der einem Molekül entsprechenden Menge Normalzinnchlorürlösung versetzt, auf 0^0 abgekühlt und mit Salzsäure gesättigt. Es scheiden sich alle Verunreinigungen ab. Die filtrirte, klare, ganz helle Lösung wird mit einem Ueberschuss Normalzinnlösung versetzt, Krystallabscheidung beginnt sofort. Die abgesaugten, mit wässriger Salzsäure nachgewaschenen Krystalle wurden über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet und besassen die Zusammensetzung

$$C_{15}H_{20}N_4 . HCl + SnCl_2.$$

	Berechnet		Gefunden	
C	180	37.4	37.05	36.49
H	21	4.4	5.67	5.44
N	56	11.6	—	—
Cl	106.5	22.0	—	—
Sn	118	24.6	—	—
	418.5	100.0.		

Damit scheinen mir die Formeln

$N \begin{array}{l} \cdots CH_3 \\ \cdots CH_3 \end{array}$	$N \begin{array}{l} \cdots CH_3 \\ \cdots CH_3 \end{array}$
C_6H_4	C_6H_4
NH	N
CH_2	CH
$C_6H_3.NH_2$	$C_6H_3.NH_2$
NH_2	NH_2
Leukotoluylenblau	Toluylenblau

erwiesen. Toluylenblau ist der erste einer Reihe von Farbstoffen, die ihre färbende Natur dem zweiwerthigen Chromophor

$$\cdots N = CH \cdots$$

verdanken. Derselbe kann als Azogruppe $\cdots N = N \cdots$ aufgefasst werden, in der eines der Stickstoffatome durch den dreiwerthigen Complex CH vertreten wird. Und in der That lassen sich Analogien mit dem Azofarbstoffen nicht verkennen.

Ich habe früher [1]) nachgewiesen, dass Amidoazokörper gelegentlich die Rolle von Oxydationsmitteln in der Weise spielen, dass sie anderen Körpern ihren Wasserstoff entreissen, um sich selbst damit zu reduciren. Dieselbe Eigenschaft besitzt, in weit höherem Maasse,

[1]) Diese Berichte X, 873.

das Toluylenblau. Beim blossen Kochen seiner Lösung (während 15—20 Minuten) erleidet ein Theil Reduction zu Leukoblau, auf Kosten zweier Atome Wasserstoff, die einem anderen Theile des Blaus entrissen werden. Es entsteht so ein neuer, schön rosenrother Farbstoff, dessen freie Base aus der von wenig Theer filtrirten, erkalteten Lösung mittelst Alkalien gefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Da dabei ein wenig von der Leukobase den Krystallen anhaftet und dieselben durch langsame Oxydation stets wieder verunreinigt, so empfiehlt sich ein anderes Reinigungsverfahren. Man fügt nämlich zu der durch Kochen des Blaus entstandenen, rothen Lösung etwas Normalzinnchlorürlösung. Die Leukobase wird als Zinndoppelsalz in Lösung gehalten, während sich metallglänzende Krystalle des Doppelsalzes der neuen Farbstoffbase abscheiden. Wenn nicht zuviel des Reagens angewandt wurde und die Flüssigkeit nicht zu sauer ist, so findet eine Reduction des Toluylenroths nicht statt. Die freie Base dieses Körpers krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser in orangerothen Nadeln, welche bei 150—160° ihr Wasser leicht und vollständig abgeben. Die wasserfreie Substanz ist blutroth und sehr schwer löslich in Alkohol; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{16}N_4$, wie aus folgenden analytischen Daten ersichtlich

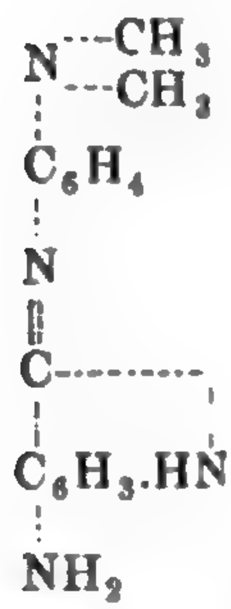
I. Krystallwasserbestimmung.

	Ber. f. $C_{15}H_{16}N_4 + 4H_2O$	Gefunden	
$C_{15}H_{16}N_4$	77.8	78.19	78.25
H_2O	22.2	—	—
	100.0.		

II. Elementaranalyse der wasserfreien Substanz.

	Ber. f. $C_{15}H_{16}N_4$		Gefunden		
C	180	71.4	71.40	71.45	—
H	16	6.4	6.78	6.94	—
N	56	22.2	—	—	22.08
	252	100.0.			

Diese Substanz bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, von rosenrother Farbe, in Wasser leicht löslich und völlig beständig, und saure, von prachtvoll himmelblauer Farbe (verschieden von allen bis jetzt künstlich erzeugten Blaus), welche sich auf Wasserzusatz in freie Säure und das neutrale Salz spalten. Die Lösungen der gewässerten Base in Alkohol und Aether zeigen Fluorescenz. Obschon ich bis jetzt keine directen Beweise dafür habe, so erscheint mir doch kaum eine andere Constitution dieses Körpers denkbar, als die folgende



Jedenfalls entspricht dieselbe den Reactionen des Körpers. Ein anderes Produkt derselben Körperklasse wird durch langsame Entwasserstoffung von Metatoluylendiamin durch Toluylenblau erhalten nach der Formel

$$2\ C_6H_3 \overset{CH_3}{\underset{NH_2}{.}} NH_2 + 3\,C_{15}H_{18}N_4 = 3\,C_{15}H_{20}N_4 + C_{14}H_{14}N_4$$

Toluylenblau — Leukoblau — neuer Körper.

Zu seiner Bereitung werden 9 g Toluylenblau (3 Mol.) und 2.4 g Toluylendiamin (2 Mol.) in wässriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung 12 Stunden auf 35—40° erhitzt. Aus der entstandenen, braunen Lösung wird das schwerlösliche Sulfat der neuen Base durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt (Ausbeute nicht ganz 2 g). Eine zum Vergleich mit erhitzte Lösung von Toluylenblau ohne Zusatz des Diamins ergab keine Fällung mit Schwefelsäure. Das Sulfat wird rekrystallisirt, durch Ueberführung in das Chlorhydrat und Krystallisation dieses letzteren und endliche Zersetzung mit Alkalien in das Hydrat der Base verwandelt. Carminrothe, mikrokrystallinische Fällung. Beim Erhitzen auf 120—130° entsteht unter Wasserabgabe der wasserfreien Körper.

	Ber. f. $C_{14}H_{14}N_4$		Gefunden			
C	168	70.6	70.07	69.71	69.71	—
H	14	5.9	6.29	6.53	6.70	—
N	56	23.5	—	—	—	22.31
	238	100.0.				

Die hohen Zahlen für Wasserstoff und die zu niedrigen für Stickstoff und Kohlenstoff dürften auf Zurückhaltung geringer Mengen von Krystallwasser beruhen. Ich werde in der weiteren Untersuchung dieser Substanz, sobald ich grössere Mengen derselben besitze, diesen Punkt näher berücksichtigen.

Der neue Körper ähnelt dem Toluylenroth in allen Stücken. Die freie Base ist noch schwerer löslich als die des Roths. Die Lösungen sind fleischfarben und zeigen eine wundervolle, orangegelbe Fluorescenz. Unter gewissen Umständen kann die Base schön krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle sind roth mit grünem Flächenschiller. Die Substanz bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale, schwerlösliche, schönkrystallisirende, von violetter Farbe, weshalb ich den neuen

Farbstoff als Toluylenviolett bezeichne, und saure von grasgrüner Farbe. Wenn für das Toluylenroth die oben angenommene Constitutionsformel richtig ist, so kommt dem Violett die Formel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ \vdots \\ C_6H_3.CH_3 \\ \vdots \\ N \\ \parallel \\ C\cdots\cdots \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6H_3NH \\ \vdots \\ NH_2 \end{array}$$

zu. Als Chromophor enthalten diese Verbindungen die Gruppe

$$\cdots N = C \cdots NH \quad \text{(dreiwerthig)},$$

und dieser complicirteren Constitution entspräche die complexe Natur ihrer Farbenerscheinungen.

Ich kann mir nicht verschweigen, dass obige Mittheilungen noch der mannigfachsten Ausarbeitung bedürfen. Es lässt sich jedoch schon in diesen wenigen Versuchen ein gewisses System in der allmäligen Entwasserstoffung der Basen nicht verkennen. Obgleich hier kein zweiwerthiges Element dieses bedingt, so tritt der Wasserstoff doch stets in Atompaaren aus und zwar wird stets je ein Atom von den in Reaction befindlichen Amido-, das andere von der Gesammtheit der Methylgruppen geliefert. Dasselbe Gesetz gilt für die Entstehung des Saffranins, dessen Constitution ich seit langer Zeit zu erforschen suche. Dasselbe steht jedenfalls in nahem Zusammenhang mit meinen neuen Farbkörpern. Dafür spricht seine bis jetzt meines Wissens nicht veröffentlichte Darstellung durch Oxydation einer Mischung von Paratoluylendiamin und Toluidin, das sogenannte Zinkstaubverfahren der Fabriken.

Durch Verwendung von Toluidin (Ortho und Para), der isomeren Toluylendiamine und Xylidin einerseits und Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol und der anderen bekannten Nitrosokörper andererseits habe ich eine grosse Zahl anderer neuer Farkstoffe erhalten, deren Untersuchung im Gange ist.

Technisch anwendbar sind diese Körper bis jetzt nicht, mein Verfahren also auch noch nicht patentfähig. Durch rückhaltlose Publication desselben und der dabei leitenden Ideen habe ich geglaubt, mir die ausschliessliche Ueberlassung dieses neuen Arbeitsfeldes seitens meiner Fachgenossen zu sichern.

London, 9. Mai 1879.

226. G. Ramme: Ueber Phosphorsulfide.

[Aus dem Göttinger chemischen Laboratorium; mitgetheilt von H. Hübner.]
(Eingegangen am 10. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die im 6. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte Seite 610 von V. und C. Meyer mitgetheilte Dampfdichtebestimmung des Phosphorpentasulfids, P_2S_5, veranlasst, gebe ich hier die bisherigen Ergebnisse einer Untersuchung des Hrn. G. Ramme über Phosphorsulfide.

Man giebt an, dass aus einer Lösung von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff nur die niederen Phosphorsulfide erzeugt würden; G. Ramme erhielt aber das bisher meist durch Zusammenschmelzen von rothem Phosphor und Schwefel bei Luftabschluss dargestellte Pentasulfid, P_2S_5, in schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten, blassgelben, derben Krystallen, als er farblosen Phosphor und Schwefel, in Schwefelkohlenstoff gelöst, in verschlossenen Röhren etwa 8—10 Stunden lang auf 210° C. erhitzte. In den Röhren bilden sich dann beim Erkalten die erwähnten Krystalle, die in verschlossenen Röhren aus Schwefelkohlenstoff dreimal umkrystallisirt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann analysirt wurden. Die Krystalle enthielten:

	Gefunden	Berechnet für P_2S_5
S	71.8 pCt.	72.1 pCt.
P	28.0 -	27.9 - .

In der eben angeführten Weise wurde nun die Darstellung des Phosphortrisulfids, P_2S_3, versucht, doch gelang es nicht, durch Erhitzen der entsprechenden Menge Phosphor und Schwefel in Schwefelkohlenstoff dasselbe zu erhalten.

Es bildeten sich zwar prachtvolle, 2—3 cm lange, hellgelbe, durchsichtige Krystallnadeln in den Röhren, ihre Analyse ergab aber, dass hier das von Hrn. Seiler 1876 (Dissertation Göttingen) untersuchte Phosphordisulfid, PS_2, entstanden war. Die gereinigte Verbindung zeigte folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für PS_2
S	67.2 pCt.	67.4 pCt.
P	32.7 -	32.6 - .

Das sechsmal aus Schwefelkohlenstoff in verschlossenen Röhren umkrystallisirte Phosphordisulfid schmolz bei 296—298° C. (nicht, wie Hr. Seiler angiebt, bei 248—249° C.). Die Eigenschaften dieser Verbindung wird G. Ramme noch weiter untersuchen. Ob derselben die Formel PS_2 oder etwa P_2S_4 zukommt, soll durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt werden.

Das Phosphordisulfid entsteht ebenfalls, wenn Schwefel und Phosphor in folgenden Verhältnissen in Schwefelkohlenstoff auf 210° C. erhitzt werden:

1)	1 Atom	Phosphor	auf	2 Atome	Schwefel,
2)	1 -	-	-	1 Atom	-
3)	2 Atome	-	-	1 -	-
4)	3 -	-	-	1 -	-
5)	4 -	-	-	1 -	-
6)	6 -	-	-	1 -	- .

Phosphordisulfid, PS_2, bildete sich auch, als G. Ramme nach den Angaben von Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 90, 309) Phosphortrisulfid durch Erhitzen von rothem Phosphor mit Schwefel herzustellen suchte.

Ebenso wenig wie das Phosphortrisulfid konnte er das P_4S_3 von Lemoine (Ann. Chem. Pharm. Spl. 3, 241) erhalten.

Erhitzt man Schwefel und Phosphor in einem Verhältniss von mehr Phosphor auf Schwefel in Schwefelkohlenstoff, als der Verbindung entspricht, so erhält man dennoch nur Phosphordisulfid; es erscheint daher unwahrscheinlich, dass die sog. niederen, flüssigen Phosphorsulfide chemische Verbindungen sind. Die folgenden Beobachtungen zeigen, dass diese flüssigen Phosphorsulfide sehr wahrscheinlich nur als Mischungen aufgefasst werden müssen. Beim Zusammenfliessen von Phosphor und Schwefel unter warmem Wasser konnte eine Steigerung der Wärme nicht wahrgenommen werden. Aus dem öligen Gemisch setzen sich schon bei geringer Abkühlung gut ausgebildete, rhombische Krystalle ab, die nicht, wie Dupré annahm, eine Verbindung PS_6, oder, wie Berzelius meinte, eine Verbindung PS_{12} sind, sondern Schwefelkrystalle, denen etwas Phosphor anhaftet. In den getrockneten Krystallen liess sich nur, so lange sie nicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt worden waren, Phosphor nachweisen.

Diese noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche weisen also darauf hin, dass höchst wahrscheinlich Phosphor und Schwefel sich nur in den Verhältnissen

1) PS_2 [oder P_2S_4] und 2) P_2S_5

verbinden.

Göttingen, 7. Mai 1879.

---

227. A. Ladenburg: Künstliches Atropin.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Problem der Synthese von Alkaloiden ist noch in keinem einzigen Fall gelöst, und es ist daher schon von Wichtigkeit, wenn auch nur Ein Schritt nach dieser Richtung hin geschieht. Eine solche Thatsache, die sich auf eins der interessantesten Alkaloide, das Atropin, bezieht, möchte ich hier mittheilen.

Nach den schönen Untersuchungen von Kraut und Lossen spaltet sich das Atropin durch Baryt oder Salzsäure in Tropin und Tropasäure nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3$$ [1]).

Der erste und vielleicht wichtigste Schritt zur Synthese des Atropins ist die Rückbildung von Atropin aus diesen seinen Zersetzungsprodukten. Dieses ist mir jetzt in sehr einfacher Weise gelungen, und zwar durch Behandlung von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure bei Temperaturen unter 100°.

Bei diesen Versuchen kam es wesentlich darauf an, reine und von Atropin freie Materialien anzuwenden, worauf ich besondere Sorgfalt verwendet habe. Das von mir benutzte tropasaure Tropin, welches in farblosen Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind, erhalten wurde, gab keine Atropinreactionen, namentlich zeigte es selbst in 15 procentiger Lösung keine Wirkung auf das Auge [2]).

Bei längerer Behandlung mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade scheidet sich aus der zunächst ganz klaren Lösung ein Oel ab, von welchem bei der weiteren Verarbeitung auf Atropin nach dem Erkalten filtrirt wird. Die klare Lösung wird dann durch kohlensaures Kali von der grössten Menge freier Salzsäure befreit, wobei noch etwas von jenem Oel niederfällt. Die davon getrennte salzsaure Lösung wird mit überschüssigem kohlensaurem Kali behandelt. Es fällt ein Oel, das alsbald zu kleinen, farblosen Nadeln erstarrt. Die Krystalle werden abfiltrirt, zwischen Fliesspapier abgepresst und dann nach der, von dem Entdecker des Atropins Mein angegebenen Methode, in wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in die 5-fache Menge Wasser gegossen. Das Atropin scheidet sich zunächst ölig ab, krystallisirt aber schon nach wenigen Stunden in den für diesen Körper charakteristischen, glänzenden Nadeln.

Ich habe zwischen diesem künstlichen Atropin und dem reinsten natürlichen Atropin bisher keinen Unterschied gefunden, so dass mir ein Zweifel an ihrer Identität nicht zu bleiben scheint, doch behalte ich mir für eine spätere, ausführliche Abhandlung eine genaue, systematische Gegenüberstellung aller Eigenschaften, der chemischen, physiologischen und physikalischen, vor. Für heute will ich mich damit begnügen zu erwähnen, dass ich den Schmelzpunkt meiner Atropinkrystalle übereinstimmend mit dem reinsten, im Handel vorkommenden Atropin bei 113.5° gefunden habe [3]) und dass die wässrige, al-

---

[1]) Siehe besonders Lossen, Annal. Chem. Pharm. Bd. 138.

[2]) Alles benutzte Tropin war vorher destillirt. Der Siedepunkt, der bisher nicht genau angegeben ist, liegt bei 229°. (Nach Kraut gegen 230°.)

[3]) Der in den Lehrbüchern (siehe Handwörterbuch der Chemie etc.; Kolbe, Lehrbuch der organischen Chemie; Fittig, Grundriss der organischen Chemie;

kalisch reagirende Lösung dieser Krystalle, mit Schwefelsäure neutralisirt, eine starke Einwirkung auf das menschliche Auge zeigt. Ein Tropfen derselben erzeugte nach 15 Minuten eine stark erweiterte Pupille, die viele Stunden anhielt [1]). Auch die anderen für das Atropin als charakteristisch angegebenen Reactionen habe ich mit den Lösungen des künstlichen Atropins erhalten, so den weissen, käsigen Niederschlag mit Kaliumquecksilberjodid, den braunen Niederschlag mit Jod in Jodkaliumlösung, den weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag durch Gerbsäure. Auch gegen Goldchlorid verhält sich das künstliche Atropinchlorhydrat wie das gewöhnliche. In concentrirteren Lösungen entsteht zunächst ein öliger Niederschlag, der langsam erstarrt, aus sehr verdünnten Flüssigkeiten scheidet sich das Golddoppelsalz nach und nach in Krystallen ab, ebenso auch nach dem Lösen in heissem Wasser. Die Analyse des künstlichen Atropins ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	70.59	70.84
H	7.95	7.95.

Ueber die Art wie Tropasäure und Tropin im Atropin vereinigt sind, will ich mich hier noch nicht bestimmt aussprechen. Vielleicht darf man es als eine Verbindung von Tropid $C_9H_8O_2$ [2]) mit Tropin ansehen, doch ist gerade hier bei der Mannigfaltigkeit der Reactionen, welche die Salzsäure in dieser Gruppe von Körpern veranlasst, besondere Vorsicht geboten. Durch Salzsäure spaltet sich nämlich: Atropin in salzsaures Tropin und Tropasäure, das tropasaure Tropin wird dadurch einerseits in Tropasäure und Tropinchlorhydrat, andererseits aber in Atropin verwandelt, die Tropasäure geht durch Salzsäure in Atropasäure und Isatropasäure über, während das Tropin unter Wasserverlust Tropidin [3]) bildet.

Durch die Darstellung des Atropins aus tropasaurem Tropin habe ich die mir gestellte Aufgabe nur theilweise gelöst. Ich bin jetzt

Wislicenus, Lehrbuch der organischen Chemie etc.) angegebene Schmelzpunkt 90°, ist irrthümlich, wenigstens habe ich bei den von Trommsdorff und von Merck bezogenen Präparaten den Schmelzpunkt zu 115,5° bestimmt, die Analysen beider Präparate zeigten, dass reines Atropin vorlag.

	Berechnet	Atropin von Trommsdorff	Atropin von Merck
C	70.59	70.44	70.76
H	7.95	7.77	7.91.

[1]) Mein College, Hr. Professor Völkers, der mit ausserordentlicher Liebenswürdigkeit und Zuvorkommenheit die vielen Versuche auf das menschliche Auge ausführte, welche die verschiedenen, zum Theil misslungenen, zum Theil ungenügenden Versuche zur Darstellung des Atropins nothwendig machte, hat es übernommen, eine genaue Vergleichung des künstlichen Atropins mit dem aus Belladonna gewonnenen, in physiologischer Hinsicht durchzuführen.

[2]) Unter Tropid verstehe ich ein dem Lactid ähnliches Anhydrid der Tropasäure (siehe die nachfolgende Notiz über Tropasäure).

[3]) Siehe die nachfolgende Notiz über den Körper.

damit beschäftigt, wie aus den folgenden Mittheilungen hervorgeht, Tropin und Tropasäure synthetisch zu gewinnen.

Andererseits aber legt der hier beschriebene, gelungene Versuch die Vermuthung nahe, dass auch andere Alkaloide in ähnlicher Weise aus ihren Zersetzungsprodukten herstellbar seien. Dies gilt namentlich für die Darstellung von Piperin aus Piperidin und Piperinsäure, nach welcher Richtung ich meine Untersuchungen auch bereits ausgedehnt habe. Auch wird es vermuthlich gelingen, dem Atropin nahestehende Alkaloïde aus Tropin und anderen Säuren darzustellen.

---

228. A. Ladenburg: Ueber das Tropidin.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch vorstehende Untersuchung hat das Tropin wesentlich an Interesse gewonnen. Ich habe es als meine Aufgabe betrachtet, die Constitution dieses Körpers zu ermitteln, um schliesslich seine Synthese ausführen zu können. Es liegen nach dieser Seite hin so gut wie keine Versuche vor, nur eine Angabe von Kraut ist in dieser Beziehung erwähnenswerth. Derselbe[1]) hat durch Destillation von Tropin mit Barythydrat neben einem pfeffermünzartig riechenden Oel eine flüchtige Base erhalten, deren Platinsalz einen dem Methylaminplatinchlorid entsprechenden Platingehalt zeigte. An diese Beobachtung anknüpfend, habe ich Tropin sowohl mit Barythydrat als auch mit Kalkhydrat und über schwach glühenden Natronkalk destillirt und dabei grössere Mengen von Methylamin erhalten, das durch Analysen seines Platindoppelsalzes, sowie durch dessen Eigenschaften charakterisirt werden konnte.

	Berechnet	Gefunden	
C	5.05	4.68	—
H	2.53	2.39	—
Pt	41.61	41.94	42.05.

Neben Methylamin habe ich nur Spuren eines braunen Oels von önantholähnlichem Geruch erhalten, dessen Natur zu ermitteln mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelang, so dass ich eine andere Zerlegungsmethode aufsuchen musste, um mein Ziel zu erreichen.

Ich habe die Einwirkung rauchender Salzsäure bei höheren Temperaturen gewählt, und habe das angewandte Tropin zuvor mit Eisessig verdünnt, um keine zu tief gehenden Zersetzungsprodukte zu erhalten. Es wurde meist auf 180° erhitzt, doch beginnt die Zersetzung auch bei weit niederer Temperatur. Das Reactionsprodukt wurde mit Kali übersättigt der Destillation unterworfen, wobei mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 91.

den Wasserdämpfen ein stark alkalisch reagirendes, ammoniakalisch riechendes Oel übergeht, das sich in etwas mehr Wasser löst. Die Lösung, mit Salzsäure übersättigt, giebt mit wässeriger Pikrinsäurelösung einen krystallinischen Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in schönen, glänzenden, gelben Nadeln erhalten wurde. Die Analysen dieses pikrinsauren Salzes führten zu der Formel

$$C_8 H_{13} N, C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$$

	Berechnet	Gefunden
C	47.75	47.53
H	4.54	4.24
N	15.9	15.81.

Um mir die Base selbst zu verschaffen, umging ich die Darstellung grösserer Mengen von Tropin, indem ich das Atropin selbst mit Salzsäure und Eisessig auf 180° erhitzte, das Produkt mit Kali übersättigte, mit Aether ausschüttelte und letzteren über Kali trocknete. Bei der Destillation ging schon mit dem Aether etwas Base über, welche diesem durch verdünnte Salzsäure entzogen werden konnte.

Der Rückstand der Aetherdestillation wurde fractionirt und schliesslich als Hauptmenge ein constant zwischen 162 und 163° siedendes Oel erhalten. Die Analysen dieser Base führten zu der Formel $C_8 H_{13} N$.

	Berechnet	Gefunden	
C	78.04	77.77	78.09
H	10.52	10.51	—
N	11.38	11.55	— .

Ich nenne dieselbe Tropidin. Sie hat einen betäubenden, dem Coniin sehr ähnlichen Geruch, ihr specifisches Gewicht bei 0° beträgt 0.9665, die Dampfdichte wurde zu 4.08 gefunden, während die Formel 4.26 verlangt. Eigenthümlich ist das Verhalten des Tropidins gegen Wasser. Setzt man zu einigen Tropfen Tropidin das doppelte bis vierfache Volumen Wasser, so erhält man eine klare Lösung, setzt man mehr Wasser hinzu, so entsteht eine Trübung, die nicht mehr verschwindet. Die wässerige Lösung der Base wird durch kohlensaures Kali in der Wärme getrübt, beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar, so dass das Tropidin mit dem Coniin die Eigenschaft zu theilen scheint, in kaltem Wasser löslicher zu sein als in warmem.

Das salzsaure Salz des Tropidins färbt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade rothviolett und scheint sich dabei vollständig zu zersetzen; ich habe diesen Vorgang jedoch noch nicht weiter verfolgt.

Aus der concentrirten salzsauren Lösung der Base fällt Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz, das nach Waschen mit Wasser und Aetheralkohol bei der Analyse einen auf die Formel $(C_8 H_{13} N, HCl)_2 PtCl_4$ stimmenden Platingehalt zeigte.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.90	29.54.

Auch das Goldsalz fällt krystallinisch aus, löst sich in viel heissem Wasser und wird daraus in schönen Krystallen gewonnen. Die Goldbestimmung führt zu der Formel $C_8H_{13}N, HCl, AuCl_3$.

	Berechnet	Gefunden
Au	42.48	42.29.

Beim Erwärmen von Tropidin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100° im zugeschmolzenen Rohr werden gelbe von einem Oele durchtränkte Krystalle erhalten. Der Röhreninhalt wird mit Wasser versetzt und vom ausgeschiedenen Oel (Jodäthyl) getrennt. Aus der wässerigen Lösung liess sich weder beim Eindampfen noch beim Verdunsten über Schwefelsäure etwas Wohlcharakterisirtes erhalten. Es wurde deshalb die wässerige Lösung mit frischgefälltem Chlorsilber geschüttelt und nach Filtration von den Silbersalzen mit Goldchlorid versetzt. Es entsteht ein gelber Niederschlag, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in hübschen, gelben Prismen erhalten wird. Kohlenstoff, Wasserstoff und Goldbestimmung dieses Doppelzes führen zu der Formel $C_8H_{13}N, C_2H_5Cl, AuCl_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	24.45	24.5
H	3.75	3.6
Au	40.02	39.82.

Es wurde auch ein entsprechendes Platindoppelsalz dargestellt, welches aus Wasser, worin es sehr löslich ist, in kleinen Oktaedern krystallisirt, dessen Menge aber zur Analyse nicht hinreichte.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das Tropidin eine tertiäre Base ist. Ueber die physiologischen Wirkungen derselben kann ich noch nichts Näheres angeben; ich habe nur nachweisen können, dass selbst concentrirtere Lösungen auf die Pupille keine Wirkung ausüben

Die Entstehung des Tropidins aus dem Tropin würde am leichtesten verständlich sein, wenn das Tropin noch eine Amidogruppe enthielte, dem widersprechen aber die Angaben von Kraut, dessen Aethyltropin den Eigenschaften nach als eine Ammoniumbase aufgefasst werden muss. Immerhin bedarf dieser Punkt noch weiterer Untersuchung, wie denn überhaupt die Constitution des Tropins durch die vorstehenden Versuche nicht näher aufgeklärt ist. Ich erwarte eine solche Aufklärung von Oxydationsversuchen, die ich demnächst auszuführen gedenke, doch möchte ich schon hier darauf hinweisen, dass das Tropin mit dem interessanten, von Heintz kürzlich entdeckten Vinyldiacetonamin[1]) isomer ist, und es erscheint mir bis heute wahrscheinlich, dass das Tropin in dieselbe Classe von Körpern ge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 191, 122.

hört. Es wird sich das schon aus Versuchen ergeben, die bereits im Gange sind und welche eine Wasserentziehung aus dem Vinyldiacetonamin bezwecken. Möglicherweise steht das Tropin im Zusammenhang mit dem neuerdings von Lieben aus dem Propylaldehyd gewonnenen Condensationsprodukt, oder es leitet sich von dem Diacetonamin und dem Aethylenoxyd ab, was sich sehr einfach durch die Oxydation des Tropins ergeben wird. Weiter muss ich noch auf den nahen Zusammenhang hinweisen, der zwischen Tropin, Collidin, Coniin besteht. Man hat:

$C_8H_{11}N$	$C_8H_{13}N$	$C_8H_{15}N$
Collidin	Tropidin	Coniin.

Bei der oben hervorgehobenen Aehnlichkeit des Tropidins mit dem Coniin liegt der Gedanke nahe, aus Tropidin durch Wasserstoffaddition Coniin oder aus letzterem durch Einwirkung von Brom Tropidin zu gewinnen, worüber ich mir weitere Mittheilung vorbehalte.

---

229. A. Ladenburg: Ueber einige Derivate der Tropasäure.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Lossen entdeckte Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, geht durch Wasserverlust sehr leicht in Atropasäure, $C_9H_8O_2$, über, welche letztere mit Zimmtsäure isomer ist, und wie diese nach Kraut bei der Oxydation Benzoësäure liefert, während die durch Wasserstoffaddition aus der Atropasäure gewonnene Hydratropasäure mit der Hydrozimmtsäure isomer ist. Man kann daher die Tropasäure als eine α-Phenyläthylidenmilchsäure, $C(C_6H_5)(CH_3)(OH)(CO_2H)$, betrachten, wie dies auch Fittig in seinen neuen Untersuchungen über ungesättigte Säuren annimmt [1]).

Bei dieser Auffassung des in Rede stehenden Körpers liegt es nahe, seine Synthese durch Einwirkung von Blausäure auf Acetophenon auszuführen, die mir übrigens trotz mannigfacher Abänderung des Verfahrens bis jetzt nicht gelang. Doch werden diese synthetischen Versuche fortgesetzt.

Hier wollte ich dann noch einige unbekannte Derivate der Tropasäure erwähnen. Zunächst das Tropid. Ich verstehe darunter einen wenig charakterisirten Körper, der sich aus der Tropasäure bei vielen Zersetzungen derselben zu bilden scheint. So z. B. beim Erhitzen auf 160°, bei Behandlung mit rauchender Salzsäure bei 180°, daher auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Tropidin aus Atropin entsteht. Es ist ein zähflüssiger Syrup, der dieser unerquicklichen Eigenschaften wegen nicht analysirt wurde, dessen Zusammensetzung $C_9H_8O_2$ ich

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

desshalb vermuthe, weil bei seiner Bildung aus Tropasäure beim Erhitzen eine etwa dem entsprechende Menge von Wasser entweicht und weil er beim Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60° wenigstens theilweise in tropasauren Kalk verwandelt wird. Es ist meines Wissens daher das einzige Entwässerungsprodukt der Tropasäure, welches leicht wieder diese regenerirt, deshalb schreibe ich ihm auch bei der Bildung von Atropin eine gewisse Rolle zu, ohne diese Anschauung für mehr als eine Hypothese zu halten[1]).

Ich erwähne hier weiter den Tropasäureäther und eine Chlorhydratropasäure. Der erstere entsteht aus tropasaurem Silber und Jodäthyl. Es ist ein unkrystallisirbarer Syrup, dessen Analysen auf die Formel $C_9H_7(C_2H_5)O_3$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	68.0	68.22	68.4
H	7.2	7.15	7.2

Die Chlorhydratropasäure wurde aus Tropasäure durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser gewonnen. Das ausgeschiedene Oel erstarrte nach einigen Tagen und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die Chlorhydratropasäure bildet Nadeln, die bei 85° schmelzen, flüchtig sind und dann heftig irritirend auf die Augen wirken. Die Analysen führten zur Formel $C_9H_7ClO_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	58.54	58.90	58.70
H	4.87	4.85	4.80.

Die beiden letzt beschriebenen Körper waren dargestellt worden, um sie zur Bildung von Atropin zu verwerthen. Die betreffenden Versuche werden hier übergangen, da sie kein oder nur ein höchst mangelhaftes Resultat lieferten.

Ich will diese Notizen über das Atropin und seine Derivate nicht schliessen, ohne meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Schuncke meinen freundlichen Dank für seine eifrige Unterstützung zu sagen.

---

230. A. Ladenburg: Ueber das Diisobutylamin.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, deren Ziel nicht erreicht wurde und deshalb hier auch unerwähnt bleiben mag, habe ich einige Beobachtungen über das Diisobutylamin gemacht, welche von denen Reimer's [2]) abweichen und deshalb hier kurz mitgetheilt werden sollen.

---

[1]) Auch bin ich mir bewusst, dass die Annahme des Tropids mit der obigen Formel für Tropasäure nicht im Einklang steht.

[2]) Inauguraldissertation, Berlin, 1871.

Das Ausgangsmaterial war zunächst Isobutylalkohol, den ich nach bekannter Methode in Isojodbutyl (Siedepunkt 118° — 120°) verwandelte, später benutzte ich Isobutylbromür, das ich von Kahlbaum bezog und dessen Siedepunkt zwischen 89° und 94° lag. Dasselbe wurde mit alkoholischem Ammoniak 12 Stunden auf 150° erhitzt. Das Produkt wurde durch Filtriren vom ausgeschiedenen Bromammonium getrennt, mit Salzsäure neutralisirt und der Alkohol im Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand wurde durch concentrirte Kalilauge zerlegt, die ausgeschiedene Oelschicht abgehoben und über Kali getrocknet. Bei der Destillation desselben gingen etwa gleiche Theile von 60 bis 87° und von 125° bis 145° über. Die niedrig siedende Fraction wurde abermals mit Brombutyl auf 120° erhitzt und das Produkt wieder wie oben behandelt, wodurch neue Mengen zwischen 125° und 145° siedender Flüssigkeit, erhalten wurden. Der Versuch diese durch fractionirte Destillation zu reinigen missglückte, die weitere Reinigung geschah deshalb durch salpetrigsaures Kali. Die ganze, das Dibutylamin enthaltende Flüssigkeit wurde unter Kühlung in überschüssige, mässig concentrirte Salzsäure eingegossen und die erhaltene, schwach saure Lösung mit neutraler Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, wodurch das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrte, der wahrscheinlich aus salpetrigsaurem Dibutylamin bestand. Es wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die schwache Gasentwickelung beendigt war und nach dem Erkalten das Oel von der unteren, klaren, wässrigen Schicht getrennt. Aus dieser konnte durch Kali Tributylamin gewonnen werden, von dem weiter unten noch die Rede sein soll.

Das Hauptprodukt der Behandlung mit salpetrigsaurem Kali ist das auf der salzsauren Lösung schwimmende Oel, das Nitrosodibutylin, welches über Chlorcalcium getrocknet und dann der Destillation unterworfen wurde. Fast die ganze Menge siedet unter schwacher Zersetzung zwischen 213° und 218°. Diese wurde nach dem Versetzen mit wenig Wasser mit gasförmiger Salzsäure behandelt, während sie im Oelbad allmälig bis auf 110° erhitzt wurde. Es entsteht eine klare Lösung, welche von der überschüssigen Salzsäure durch Abdampfen befreit und dann unter Abkühlung durch concentrirte Kalilauge gefällt wird. Das ausgeschiedene Dibutylamin wurde abgehoben, über Kali getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen 135° und 140°. Da Reimer den Siedepunkt 120°—122° angiebt, so hielt ich mein Produkt, von dem ich etwa 70 g erhalten hatte, für noch nicht rein und habe es daher von Neuem wie oben in Chlorhydrat und dann durch salpetrigsaures Kali in Nitrosodibutylin verwandelt. Der Siedepunkt desselben lag auch diesmal zwischen 213° und 218°. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt:

	Berechn. f. $N_2(C_4H_9)_2O$	Gefunden
C	60.76	60.88
H	11.46	11.90.

Das Nitrosobutylin, welches bisher noch nicht beschrieben wurde, ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Es erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter 0° und siedet unter schwacher Stickoxydentwickelung bei 213°—216°.

Dasselbe wurde abermals mit gasförmiger Salzsäure zerlegt und aus dem gewonnenen Chlorhydrat durch Kali die Base abgeschieden. Der Siedepunkte der letztern wurde jetzt zwischen 135° und 137° (nicht corrig.) gefunden. Die Analyse ergab:

	Berechn. f. $(C_4H_9)_2NH$	Gefunden
C	74.44	74.28
H	14.72	14.79
N	10.85	11.21.

Reimer, welcher den Siedepunkt des Dibutylamins zu 120° bis 122° angiebt, controlirt die Reinheit seines Produkts durch eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes der Base. Ich habe dieses Salz zur Analyse sehr ungeeignet gefunden, denn wenn es auch leicht krystallisirt erhalten werden kann, so ist es doch in Wasser in Alkohol und Aether so leicht löslich, dass es von überschüssigem Platinchlorid nur schwierig zu trennen ist. Sehr bequem aber lässt sich das Golddoppelsalz zur Analyse benutzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in hübschen, gelben, rechtwinkligen Tafeln. Die Goldbestimmung desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
Au	41.95	42.25.

Von dem Tributylamin, das als Nebenprodukt bei der Bereitung des Nitrosodibutylins gewonnen wurde, will ich hier noch angeben, dass es aus seiner salzsauren Lösung durch Kali ausgefällt und nach dem Trocknen durch Destillation gereinigt wurde. Der Siedepunkt lag zwischen 180° und 186°, nach Reimer zwischen 177°—180°. Die Analyse ergab:

	Berechn. f. $(C_4H_9)_3N$	Gefunden
C	77.89	77.85
H	14.59	15.10
N	7.56	7.91.

Auch hier erschien das Goldsalz zur Analyse geeigneter als das Platinsalz. Das erstere fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen, wie es scheint amorph aus und lässt sich aus Wasser, dem wenig Alkohol zugesetzt ist, krystallinisch erhalten. Dabei findet jedoch schwache Reduction statt. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	27.54	27.49
H	5.10	5.14
Au	37.49	37.27.

---

231. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Derivate des Orthotoluylendiamins.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ortholuylendiamin und Acetophenon.

Wir haben bereits in unserer letzten Publication über die Aldehydine[1]) erwähnt, dass wir mit dem Studium der Einwirkung von Acetophenon auf Diamine beschäftigt seien. Wir sind dabei zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe in wesentlich anderem Sinne verläuft, als man nach dem sonst so ähnlichen Verhalten der Aldehyde und Ketone bei chemischen Umsetzungen erwarten sollte. Verlief z. B. die Einwirkung von Acetophenon auf Orthotoluylendiamin der Reaction von Benzaldehyd mit aromatischen Diaminen analog, so musste sie nach der folgenden Gleichung vor sich gehen:

$$\underset{\text{Toluylendiamin.}}{C_7H_{10}N_2} + \underset{\text{Acetophenon.}}{2C_8H_8O} = C_{23}H_{22}N_2 + 2H_2O.$$

Wir liessen daher zunächst diese beiden Körper im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen auf einander einwirken. Als wir jedoch bald bemerkten, dass auf 1 Molekül Diamin, welches in Reaction tritt, nur 1 Molekül Acetophenon kommt, so wandten wir später dieses Verhältniss an. In beiden Fällen entsteht ein und dieselbe Base. Auch die Ausbeute bleibt bei Anwendung gleicher Mengen Toluylendiamins die gleiche.

Im Uebrigen verfährt man am besten in folgender Weise:

Man erhitzt, indem man die Temperatur langsam steigert, im offenen Kölbchen im Oelbade schliesslich 36 Stunden auf 180°. Während dieser Zeit trägt man ab und zu kleine Mengen Acetophenons ein, um die sich verflüchtigenden Antheile zu ersetzen. Erhitzt man am Rückflusskühler, so geht die gewünschte Reaction nicht vor sich, jedenfalls durch den Einfluss des bei der Reaction auftretenden und sich gleichfalls condensirenden Wassers. Auch bei einer Temperatur unter 160° konnte die Bildung der Base nicht beobachtet werden. Der Kolbeninhalt bildet nach 36stündigem Erhitzen auf 180° eine feste oder doch zähflüssige Masse, welche mit verdünnter Salzsäure heiss ausgezogen wurde. Der salzsaure Auszug liess nach dem Erkalten oder doch nach Zusatz von concentrirter Salzsäure ein salzsaures Salz in Nadeln fallen, welches abfiltrirt, abgepresst und unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurde. Die Base wurde aus der heissen Lösung desselben durch kohlensaures Natron in Freiheit gesetzt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln, die unter dem Mikroskop

[1]) Diese Berichte XI, 1661.

als rhombisch gestaltete Blättchen erscheinen und bei 240° schmelzen. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

C	80.91	80.89	81.08 pCt.
H	6.35	6.16	6.20 - .

Diese Zahlen stimmen für die Formel des Benzenylorthotoluylendiamins,

$$CH_3 - C_6H_3 \langle {N= \atop NH} \rangle C - C_6H_5,$$

welche 80.77 pCt. C und 5.77 pCt. H verlangt. Ein solcher Körper, welcher nur die Elemente des Wassers mehr enthält und bei 232—233° schmilzt, ist bereits von Hübner und Kelbe [1]) gewonnen worden. Doch harmoniren die Beobachtungen dieser Forscher schlecht mit den unserigen.

Wir waren bereits mit der Darstellung der Anhydrobase von Hübner und Kelbe beschäftigt, um dieselbe mit dem oben beschriebenen Körper zu vergleichen, als uns zufällig die Inauguraldissertation des Hrn. Carl Meyer [2]) in die Hände fiel, welcher die Base von Hübner und Kelbe einer erneuten Prüfung unterworfen hat. Die Eigenschaften, welche Meyer derselben zuschreibt, stimmen so gut mit denen überein, welche unsere aus Orthotoluylendiamin und Acetophenon erhaltene Base zeigte, dass an eine Identität nicht mehr gezweifelt werden kann. Er giebt den Schmelzpunkt zu 238—240° an — wir fanden 240° — die Base enthält nicht die Elemente des Wassers mehr, sie ist in Alkohol und Chloroform löslich, das salzsaure Salz scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in Nadeln aus, das schwefelsaure Salz scheidet sich ebenfalls aus der heissen, wässerigen Lösung aus, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer — alles Eigenschaften, welche auch unsere Base zeigte.

Wir haben ausserdem noch das Platindoppelsalz dargestellt. Man erhält dasselbe in kleinen Nadeln, wenn man zur heissen, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid im Ueberschuss giebt. Es konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol, dem man concentrirte Salzsäure zusetzt, in etwas grösseren Krystallen erhalten werden. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, ebenso in absolutem Alkohol, selbst in der Hitze.

Die Reaction von Acetophenon auf Orthotoluylendiamin lässt sich daher durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$CH_3 - C_6H_3 \langle {NH_2 \atop NH_2} + C_6H_5COCH_3$$

$$= CH_3 - C_6H_3 \langle {N= \atop NH} \rangle C . C_6H_5 + H_2O + CH_4.$$

[1]) Diese Berichte VIII, 875. [2]) Hannover 1878.

Wir haben das merkwürdige Auftreten von Methan nicht direct nachgewiesen, ebensowenig ob der Entstehung der Anhydrobase die Bildung eines Zwischenproduktes voraufgeht. Jedoch ist die intermediäre Bildung eines Körpers von der Formel

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH \\ CH_3 - C_6H_3 \Big\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \Big\rangle C \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5 \end{array}$$

sehr wahrscheinlich, wenn man die Thatsachen in Betracht zieht, welche wir bei der Einwirkung von Acetessigäther auf Orthotoluylendiamin zu constatiren Gelegenheit hatten.

Acetessigäther und Orthotoluylendiamin.

Bei der Einwirkung von Acetessigäther auf Orthotoluylendiamin konnten die Phasen des Processes bis zur Bildung der Anhydrobase — auch hier wurde ein Körper dieser Reihe erhalten — besser verfolgt werden.

Giebt man Acetessigäther zu Orthotoluylendiamin im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül, so kühlt sich zunächst die Masse während des Lösens des Diamins beträchtlich ab, später erwärmt sie sich schwach, es scheidet sich Wasser aus und nach einiger Zeit krystallisirt das Ganze in zu Rosetten vereinigten Nadeln. Die Masse wird jetzt abgepresst, aus wenig absolutem Alkohol und dann aus unter 100° siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält federartig vereinigte, farblose Nadeln, welche bei 82° schmelzen. Die Analyse ergab, dass der Körper 66.63 pCt. C und 8.14 pCt. H enthält. Ein Körper von der Formel

$$CH_3 - C_6H_3 \Big\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \Big\rangle C \Big\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2\,COO\,C_2H_5 \end{array}$$

verlangt 66.67 pCt. C und 7.70 pCt. H.

Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:

$$CH_3 - C_6H_3 \Big\langle \begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array} + CH_3\,CO\,CH_2\,COO\,C_2H_5$$

$$= CH_3 - C_6H_3 \Big\langle \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \Big\rangle C \Big\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2\,COO\,C_2H_5 \end{array} + H_2O.$$

Der Körper ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und derartigen Lösungsmitteln. In Salzsäure löst er sich sehr leicht; Alkalien fällen aus dieser Lösung nichts mehr aus. Die salzsaure Lösung sowohl, wie die alkoholische färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth.

Erwärmt man den Körper auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade, so schmilzt er zunächst vollständig, nach einiger Zeit bemerkt

man, dass sich Krystalle absetzen, und, wenn man das Erwärmen fortsetzt, erstarrt schliesslich das Ganze in breiten Nadeln.

Um diese Reaction näher zu verfolgen, wurde der bei 82° schmelzende Körper im Kölbchen mit Kühler im Oelbade auf 107° erhitzt und die Temperatur nach und nach auf 116° gesteigert. Es destillirte eine farblose Flüssigkeit, welche sowohl am Geruch wie am Siedepunkt als Essigäther erkannt wurde. Im Kolben blieb ein gut krystallisirter Körper zurück. Nach der Reinigung durch Umkrystallisiren schmolz er bei 198—199° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $CH_3-C_6H_3\langle{}^{N}_{NH}\rangle C-CH_3$
C	74.34 pCt.	73.96 pCt.
H	6.88 -	6.85 -
N	19.01 -	19.18 -

Nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Eigenschaften charakterisiren den Körper als Aethenyltoluylendiamin. Er schmilzt bei 198—199° (Hobrecker[1]) giebt als Schmelzpunkt des Aethenyltoluylendiamins 203°, Ladenburg[2]) 196—198°), er konnte aus Wasser umkrystallisirt werden, ist in Salzsäure sehr leicht löslich, die concentrirte salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Salpetersäure ein salpetersaures Salz fallen, auf Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das aus heissem Wasser beim Erkalten in Nadeln ausfiel (siehe Hobrecker a. a. O.).

Das Platindoppelsalz lieferte bei der Analyse 27.68 pCt. Pt, die Formel $PtCl_4, 2(ClH . C_9H_{10}N_2)$ verlangt 27.97 pCt. Pt.

Es zersetzt sich daher der aus Acetessigester und Orthotoluylendiamin zunächst entstehende Körper bereits auf dem Wasserbade — und zwar verläuft die Reaction nahezu quantitativ — nach folgender Gleichung:

$$CH_3-C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C\langle{}^{CH_3}_{CH_2\,COO\,C_2H_5}$$

$$= CH_3\,C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C-CH_3 + CH_3\,COO\,C_2H_5.$$

232. Max Rosenfeld: Beitrag zur Kenntniss des Kupferchlorürs.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist es sehr schwierig, ein weisses, chemisch ganz reines Kupferchlorür darzustellen, indem dasselbe entweder schon beim Waschen oder aber beim Trocknen unter Aufnahme von Sauerstoff

[1]) Diese Berichte V, 920. [2]) Ebendaselbst VIII, 677.

anfangs gewöhnlich gelb, dann grün gefärbt wird. Durch die Beobachtung, dass das Oxydationsprodukt des Kupferchlorürs unter Bildung von Kupferacetat durch Eisessig zersetzt wird, während das Kupferchlorür selbst darin nur sehr schwer löslich ist, gelangte ich zu einer Darstellungsmethode, bei welcher ein farbloses, chemisch ganz reines Produkt resultirt, ohne dass es nöthig ist, das Trocknen unter Licht- und Luftabschluss vorzunehmen. Das nach Fr. Wöhler's Vorschrift[1]) durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von gleichen Aequivalenten Kochsalz und Kupfervitriol erhaltene Kupferchlorür wird auf dem Saugfilter zuerst mit wässeriger, schwefliger Säure gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und dann so lange mit Eisessig übergossen, bis das Produkt ganz weiss erscheint und auch im durchfallenden Lichte keine grünliche Färbung zeigt. Die Essigsäure wird nun durch Saugen so viel wie möglich entfernt, das Kupferchlorür zwischen Filtrirpapier gepresst und sodann im Wasserbade getrocknet. bis kein Geruch nach Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Noch besser und einfacher kann das Trocknen auf die Weise ausgeführt werden, dass man das Kupferchlorür nach dem Pressen auf Fliesspapier flach ausbreitet und so lange an einem warmen Orte liegen lässt, bis die Essigsäure verdunstet ist. Es ist nicht nöthig, sich bei der Ausführung der Operationen irgendwie zu beeilen, da das Produkt ganz weiss bleibt, wenn nur mit Essigsäure hinlänglich gewaschen wurde. Bei Darstellung grösserer Mengen ist es zweckmässig, nach dem Waschen mit wässeriger, schwefliger Säure das Kupferchlorür vom Filter in ein Gefäss zu bringen, durch Decantation so lange mit Eisessig zu waschen, bis derselbe nur sehr wenig grün gefärbt erscheint, das ganz weisse Produkt auf das Filter zu bringen und sodann, wie oben angegeben, weiter zu verfahren. Das so dargestellte Produkt stellt ein rein weisses, aus kleinen, farblosen Tetraëdern bestehendes Pulver dar, das selbst an der Luft und im directen Sonnenlichte tagelang liegen kann, ohne seine Farbe zu verändern. Eine Kupferbestimmung des so dargestellten Präparates ergab folgendes Resultat: 0.5314 g Substanz gaben 0.4266 g Schwefelkupfer = 0.3406 g Kupfer = 64.09 pCt. Kupfer; die Rechnung verlangt 64.10 pCt. Kupfer.

Da vom Kupferchlorür angegeben wird[2]), dass es durch concentrirte Schwefelsäure in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt wird, so wollte ich das Kupfer als Sulfat bestimmen; es zeigte sich jedoch, dass Kupferchlorür von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze nur in geringem Grade angegriffen wird.

Missfarbiges, oxydirtes Kupferchlorür kann durch Waschen mit Eisessig oder dadurch wieder farblos gemacht werden, dass man das-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXX, 373.
[2]) Muspratt's Chemie III. Aufl., IV, 276.

selbe mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, abfiltrirt, mit Essigsäure wäscht und trocknet. Eigenthümlich ist das Verhalten des Kupferchlorürs gegen verdünnte Salpetersäure. Da angenommen wird, dass das Grünwerden des Kupferchlorürs die Folge einer Oxydation desselben ist, so sollte man glauben, dass verdünnte Salpetersäure dieselbe Wirkung hervorbringen müsste, wie feuchte Luft; es zeigt sich jedoch, dass das Kupferchlorür darin bei Lichtabschluss gänzlich farblos bleibt. Das in verdünnter Salpetersäure (etwa 1 : 6) suspendirte Kupferchlorür zeigt sich jedoch äusserst lichtempfindlich. Die Krystalle werden im directen Sonnenlichte schnell schwarz und glänzen nach längerer Einwirkung wie metallisches Kupfer. Diese Thatsache scheint im Widerspruche zu stehen mit Wöhler's Ansicht, nach welcher die Lichtempfindlichkeit des Kupferchlorürs in Verbindung zu bringen sei mit der Verhinderung des Zutrittes von Sauerstoff durch eine reducirende Flüssigkeit. Wöhler sagt nämlich [1]): Dass das weisse Kupferchlorür sich im Sonnenlichte dunkel färbt, ist bekannt [2]). Am auffallendsten ist diese Empfindlichkeit für das Licht an dem in kleinen Tetraëdern krystallisirten Chlorür wahrzunehmen; sie ist in der That so gross, dass schon nach fünf Minuten die Krystalle im directen Sonnenlichte vollkommen dunkel kupferfarben und metallglänzend werden. Im Sonnenschein beobachtet, sollte man sie für Krystalle von metallischem Kupfer halten. Das Chlorür muss sich dabei zur Verhütung der Oxydation in wässeriger, schwefliger Säure befinden.

Ganz dieselben Erscheinungen werden beobachtet, wenn Kupferchlorür in verdünnter Salpetersäure, also in einer oxydirenden Flüssigkeit suspendirt ist.

Unter Eisessig dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, veränderte das Chlorür nach neunmonatlicher Beleuchtung seine Farbe nicht; dabei ging jedoch von dem Salze etwas in Lösung.

Unter verdünnter Schwefelsäure zeigt sich das Kupferchlorür ebenfalls lichtempfindlich, jedoch bei weitem nicht so sehr, wie unter Salpetersäure. Eine concentrirte Lösung von Chlorür in Ammoniak löst, frisch bereitet, ziemlich rasch Cellulose auf und dürfte bei mikroskopischen Untersuchungen zu verwenden sein.

Ein mit Kupferchlorür innig gemengtes Kaliumchlorat giebt beim Erhitzen sehr leicht und rasch seinen Sauerstoff ab. Schon 2 pCt. Kupferchlorür drücken die Zersetzungstemperatur des Kaliumchlorates merklich herab. Bei Gegenwart grösserer Mengen (etwa 1 Th. Kupferchlorür und 5 Th. Kaliumchlorat) von Kupferchlorür geht die Zersetzung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXX, 373.

[2]) Reines Kupferchlorür verändert, wie oben angegeben, im Sonnenlichte nicht seine Farbe.

stürmisch, jedoch niemals unter Explosion, vor sich; einmal eingeleitet, setzt sich dabei die Entwickelung des Sauerstoffs ohne weiteres Erhitzen eine Zeit lang fort. Bekanntlich wird die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natron zur Ausführung der Reactionen auf Kupferoxydul angewendet. In Bezug auf dieselben wird angegeben[1]), dass in einer solchen Lösung durch doppelt chromsaures Kali gelbgrünes, chromsaures Kupferoxyd falle. Da ich eben mit der Untersuchung von Kupferchromaten beschäftigt bin[2]) und sonst in den mir zu Gebote stehenden chemischen Werken nirgend eine Angabe über ein gelbgrünes Kupferchromat sich vorfand, so unterzog ich diesen Körper einer näheren Untersuchung. Es ergab sich, dass in einer Lösung von Kupferchlorür in unterschwefligsaurem Natron durch Kaliumbichromat kein gelbgrüner Niederschlag sich bilde; die Lösung bleibt vielmehr anfangs klar und erst nach und nach setzt sich ein dunkelbraunes Pulver zu Boden. Normales Kaliumchromat bringt gar keine Fällung hervor. Der oben erwähnte, gelbgrüne Körper entsteht in einer Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium oder Chlornatrium, sowohl durch einfaches als durch doppelt chromsaures Kali. Beide Niederschläge, der dunkelbraune und der gelbgrüne, wurden einer Analyse unterworfen.

Braunes Salz. Dasselbe wird, wie oben angegeben, durch Versetzen einer concentrirten Lösung von Kupferchlorür in unterschwefligsaurem Natron mit Kaliumbichromatlösung erhalten. Nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkelbraunes, amorphes Pulver ab, dessen Ausscheidung durch Erwärmen beschleunigt wird. Dasselbe ist in Salz- und Salpetersäure löslich, in Wasser und Schwefelsäure unlöslich. Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0.5046 g Subst. gaben 0.0551 g Cu_2S = 0.0439 Cu = 8.60 pCt. Cu und 0.2882 g = 0.1976 g Cr = 39.16 pCt. Cr.

II. 0.6974 g Subst. gaben 0.0732 g Cu_2S = 0.0584 g Cu = 8.37 pCt. Cu und 0.4088 Cr_2O_3 = 0.2803 Cr = 40.19 pCt. Cr.

III. 0.8548 g Subst. gaben 0.2444 g H_2O = 28.58 pCt. } Directe
IV. 0.8433 g Subst. gaben 0.2282 g H_2O = 27.06 pCt. } Bestimmung.

Die empirische Formel dieser Substanz wäre demnach: $CuCr_6O_{12} + 12H_2O$.

	Berechnet		Gefunden			
Cu	63.4	8.07	8.60	8.37	—	—
Cr_6	314.4	40.00	39.16	40.19	—	—
O_{12}	192	24.44	—	—	—	—
$12H_2O$	216	27.49	—	—	28.58	27.06
	786.8	100.00.				

[1]) Muspratt's Chemie IV, 268.

[2]) Die Veröffentlichung der Ergebnisse dieser Untersuchung behalte ich mir für einen anderen Zeitpunkt vor.

Da nach Ed. Donath[1]) eine Dichromatlösung in einer Lösung von Natriumhyposulfit einen braunen Niederschlag von Chromsuperoxyd erzeugt, dem nach E. Hintz die Formel $H_2Cr_4O_9$ zukommt, so ist es wahrscheinlich, dass das vorliegende, braune Salz eine Verbindung von Chromsuperoxyd mit Chromoxyd ist, worin die zwei Wasserstoffatome der ersteren durch ein Kupferatom ersetzt sind. Seine Formel wäre demnach: $CuCr_4O_9 . Cr_2O_3 + 12H_2O$.

Beim Erhitzen würde des Salz nach folgender Gleichung zersetzt werden:

$$CuCr_4O_9 . Cr_2O_3 + 12 H_2O = 3 Cr_2O_3 . CuO + (O_2 + 12 H_2O);$$

das giebt einen Gewichtsverlust von 31.56 pCt. Da die oben angeführte Wasserbestimmung durch Erhitzen der Substanz in einer Kugelröhre vorgenommen wurde, so konnte mit derselben zugleich die Bestimmung des Gewichtsverlustes verbunden werden. Dieselbe ergab:

I. 0.8548 g Subst. zeigten nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.2762 g;

II. 0.8433 g Subst. zeigten nach dem Erhitzen eine Gewichtsabnahme von 0.2581 g.

	Berechnet	Gefunden		Mittel
Glühverlust	31.56	32.31	30.60	31.45.

Grünes Salz. Wird eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium mit einem Ueberschusse von normalem Kaliumchromat versetzt, so bildet sich sofort ein schwarzer, dichter Niederschlag, der aber in kürzester Zeit gelbgrün wird; derselbe ist in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich, in Wasser gänzlich unlöslich. Die Analyse des vollständig gewaschenen und bei 110° getrockneten Produktes ergab folgende Resultate:

I.	0.5736 g Subst.	gaben	0.3061 Cu_2S	= 0.2444 Cu	= 42.60 pCt.	Cu
II.	0.8816 -	- -	0.4688 Cu_2S	= 0.3743 Cu	= 42.45 -	Cu
III.	0.7846 -	- -	0.4194 Cu_2S	= 0.3348 Cu	= 42.67 -	Cu
		und	0.2140 Cr_2O_3	= 0.1467 Cr	= 18.69 -	Cr
IV.	0.6190 -	- gaben	0.3244 Cu_2S	= 0.2590 Cu	= 41.84 -	Cu
V.	0.7877 -	- -	0.2010 Cr_2O_3	= 0.1378 Cr	= 17.49 -	Cr
VI.	0.5809 -	- -	0.1532 Cr_2O_3	= 0.1050 Cr	= 18.24 -	Cr
VII.	0.9518 -	- -	0.1670 H_2O	= 17.54 pCt.	Directe Bestimmung.	
VIII.	0.6935 -	- -	0.1206 H_2O	= 17.39 -		
IX.	0.8658 -	- -	0.1571 H_2O	= 18.14 -		

Im Mittel wurden also gefunden:

42.39 Cu
18.14 Cr
17.69 H_2O
21.78 O
100.00.

[1]) Ztschr. für anal. Chem. XVIII, 78—79, Jan. 1879.

Um nun zu ermitteln, wie viel Chrom als Chromsäure in der Substanz enthalten sei, wurde dieselbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Chromsäure darin nach der Methode von Schwarz maassanalytisch mit Eisendoppelsalz bestimmt.

I. 1.1310 g Subst. oxydirten 0.2053 g Eisen; letztere entsprechen 0.1228 g CrO_3 = 10.84 pCt. CrO_3.

II. 1.0202 g Subst. oxydirten 0.1873 g Eisen; letztere entsprechen 0.1120 g CrO_3 = 10.97 pCt. CrO_3.

Dem grünen Salze kommt daher die Formel zu:

$$Cu_6Cr_3O_{12} + 9H_2O = CrO_3 . Cr_2O_3 . 6CuO + 9H_2O.$$

	Berechnet		Im Mittel gefunden
Cu_6	380.4	42.67	42.39
Cr_3	157.2	17.64	18.14
O_{12}	192	21.53	—
$9H_2O$	162	18.16	17.69
	891.6	100.00.	

	Berechnet	Gefunden	
CrO_3	11.26	10.84	10.97.

Beim Erhitzen wird das Salz schwarz gefärbt; es dürft dabei nach folgender Gleichung zerfallen:

$$2(CrO_3 . Cr_2O_3 . 6CuO + 9H_2O) - (O_3 + 18H_2O) = 3Cr_2O_3 . 12CuO.$$

Daraus berechnet sich ein Glühverlust von 20.80 pCt.

I. 0.6935 g Subst. verloren beim Glühen 0.1462 g = 21.08 pCt.

II. 0.7284 - - - - - 0.1552 g = 21.30 - .

	Berechnet	Gefunden	
Glühverlust	20.80	21.08	21.30.

Teschen, März 1879.

Laboratorium der k. k. Staatsrealschule.

---

233. Oskar Widmann: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin-β-sulfonchlorid und über ein neues Trichlornaphtalin.

Vor einiger Zeit habe ich eine Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und Chlornaphtalin beschrieben [1]). Im letzten Jahre habe ich diese Untersuchung auch auf die Sulfonchloride des Naphtalins ausgedehnt, was mir von Interesse zu sein schien, da meines Wissens noch Niemand die Einwirkung des freien Chlors auf solche Verbindungen studirt hat.

[1]) Om Naftalins klorföreningar, Upsala 1877 und Bull. de la Soc. Chim. T. XXVIII, 505; ferner diese Berichte X, 1841 und Bull. de la Soc. Chim. T. XXVIII, 513.

Das nächste Ziel war, wo möglich Dichloradditionsprodukte darzustellen, die durch geeignete Reactionen ziemlich leicht in Monochlorsulfonsäure und letztere in Dichlornaphtalin hätten übergeführt werden können. Von diesen sind nämlich gegenwärtig nur 8 von 10 theoretisch möglichen bekannt. Die ausgeführte Untersuchung hat jedoch nicht Diadditionsprodukte, sondern stets Tetraverbindungen ergeben, was übrigens auch bei den Chlornaphtalinen der Fall ist.

Tetrachlorid des Naphtalin-β-Sulfonchlorids, $(C_{10}H_7 . SO_2Cl)Cl_4$.

Trockenes Chlorgas wurde in eine Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung von reinem β-Sulfonchlorid (Spt. 75°) eingeleitet bis die Gewichtsvermehrung 2 Mol. Chlor entsprach. Der Kolben, in welchem die Reaction vor sich ging, wurde eine Zeit lang in Ruhe gelassen, damit das Gas so viel wie möglich von der gelösten Substanz aufgenommen würde. Um Substitution zu vermeiden, wurde dann der Inhalt in offene Schalen gegossen und das Lösungsmittel durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Rückstand war eine harte Krystallmasse nebst einem flüssigen, dicken, stark riechenden Oel. Die feste Substanz wurde dann einmal aus Eisessig und darauf einige Male aus Chloroform umkrystallisirt, bis sie bei constanter Temperatur schmolz.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden, harten Würfeln, die bei 131° C. schmelzen. Geschmolzen erstarrt sie zu einer glasähnlichen, durchsichtigen Masse. Sie ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Eisessig leicht, in Wasser nicht löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht sie in das Kaliumsalz eines Dichlorsulfonsäure über.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	32.56	32.82
H_7	1.90	2.28
Cl_5	48.16	48.33
S	8.69	9.06
O_2	8.69	—
	100.00.	

Dichlornaphtalin-β-sulfonchlorid, $C_{10}H_5Cl_2 . SO_2Cl$.

Wie vorher bemerkt, war der erste Zweck der Untersuchung ein Dichlorid darzustellen. Hierzu wurde trocknes Chlorgas in eine Auflösung des Naphtalin-β-sulfonchlorids in der eben beschriebenen Weise eingeleitet, aber das Einleiten unterbrochen, sobald die Gewichtsvermehrung 1 Mol. entsprach ($C_{10}H_7SO_2Cl + Cl_2$). Nachdem das Lösungsmittel verdunstet war, blieb ein Oel zurück, das nicht in feste Form übergeführt werden konnte, und das seinem Ansehen nach

dem Naphtalindichlorid ähnelte, welches durch das Einwirken des Chlors auf Naphtalin in passenden Verhältnissen erhalten wird. Man konnte also nicht ohne Grund annehmen, dass das gesuchte Dichlorid gefunden wäre, umsomehr, da eine mit dem Oele angestellte Chlorbestimmung 35.84 pCt. Chlor ergab und ein Dichlorid des Sulfonchlorids 35.87 pCt. Chlor erfordert. Das Oel wurde deshalb mit alkoholischer Kalilauge gekocht, worauf der Alkohol abdestillirt und das Kaliumsalz der so gebildeten Sulfonsäure aus Wasser umkrystallisirt wurde. Bei hinreichender Concentration erstarrte die ganze Lösung zu einer Krystallkruste. Diese wurde zwischen Leinwand ausgepresst und getrocknet bis alles Krystallwasser entwichen war, und darauf mit der äequivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Das rohe Sulfonchlorid wurde zuerst aus Eisessig krystallisirt, da aber dieses Lösungsmittel sehr schlecht reinigt, wurde schliesslich Benzol angewandt, welches viel schneller zum Ziele führt. Bei der Analyse der reinen Substanz erwies sie sich als ein Dichlornaphtalinsulfonchlorid. Kein Monosubstitut konnte isolirt werden. Das bei dem Chloriren gebildete Oel war also hauptsächlich ein Tetraadditionsprodukt. Die mit dem so bereiteten Sulfonchloride angestellten Analysen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	40.61	41.08
H_5	1.69	2.00
Cl_3	36.04	34.50
S	10.83	11.41
O_2	10.83	—
	100.00.	

Vollkommen identisch mit diesem ist das Sulfonchlorid, das man erhält, wenn reines, krystallisirtes Tetrachlorid des Naphtalin-β-sulfonchlorids mit alkoholischer Kalilauge in vollkomener Uebereinstimmung mit dem eben genannten Verfahren behandelt wird. Eine Chlorbestimmung des so erhaltenen Materials ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	35.04	35.77.

Bei der Darstellung des krystallirenden Tetrachlorids wurde, wie früher bemerkt, auch ein Oel erhalten. Dieses Oel, für sich mit alkoholischer Kalilauge und mit Phosphorpentachlorid behandelt, lieferte auch dasselbe Dichlorsulfonchlorid, wie in den vorigen beiden Fällen.

Gegen Erwarten muss man das Sulfonchlorid eben so oft umkrystallisiren, wenn es aus reinem, festen Tetrachlorid, als wenn es aus den Oelen bereitet wird.

Das Dichlornaphtalin-β-sulfonchlorid krystallisirt aus Benzol in feinen, weissen, kugelförmig gruppirten Nädelchen, die bei 133° C.

(uncorr.) schmelzen. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich, doch ist die Löslichkeit in vollkommen reinem Zustand geringer als in unreinem. Mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, geht es in eine Dichlornaphtalinsulfonsäure über, die in der nächsten Mittheilung beschrieben ist.

ζ-Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$,

Reines Dichlornaphtalin-β-sulfonchlorid wurde mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid gemischt und die Mischung mit Vorsicht erhitzt, so lange Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid entwichen, worauf die Hitze gesteigert und das gebildete Trichlornaptalin überdestillirt wurde. Das Destillat wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge behandelt, worauf der rein weisse Rückstand in benzolhaltigem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte die Verbindung in feinen, weissen, weichen Nadeln aus, die constant bei 56° C. schmolzen. Sie ist in kochendem Alkohol schwer, in Benzol leicht, in Wasser nicht löslich.

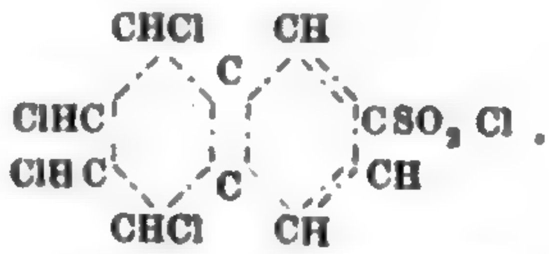
	Gefunden	Berechnet
C_{10}	51.84	51.47
H_5	2.16	3.50
Cl_3	46.00	45.73
	100.00.	

Das ζ-Trichlornaphtalin enthält mit Sicherheit ein Chloratom in der β-Stellung, weil es aus einem β-Sulfonchlorid dargestellt worden ist. Um einen Ausgangspunkt für die Beurtheilung der Stellung der übrigen Chloratome in dem Naphtalinmolekül zu erhalten, habe ich einige Versuche angestellt, aus demselben eine Phtalsäure darzustellen.

Reines Trichlornaphtalin wurde mit Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage auf 150—160° erhitzt. Es ging dabei in eine in Wasser lösliche Substanz über, die nach Reinigung in weissen Nadeln aus Wasser krystallisirte. Eine Chlorbestimmung (das Material reichte nicht zu den übrigen Bestimmungen) ergab 26.26 pCt. Chlor. Da die Monochlorphtalsäure 17.70 pCt., Nitrodichlorphtalsäure 25.36 pCt und Dichlorphtalsäure 30.22 pCt. erfordert, muss die erhaltene Säure eine wenn auch etwas verunreinigte Nitrodichlorphtalsäure sein. 2 Chloratome stehen somit in dem Benzolkerne, der bei der Oxydation in die Phtalsäure eingegangen ist.

Dieses dient auch zur Beleuchtung der Constitution des eben beschriebenen Tetrachlorids. Da nämlich die 4 addirten Chloratome in den krystallisirenden Tetrachloriden der Chlornaphtaline an demselben Kerne angelagert sind, kann man annehmen, dass hier alle Chloratome dem nicht substituirten Kerne zugehören; das ζ-Trichlornaphtalin würde sonst alle seine Chloratome in demselben Kerne

haben. Das Tetrachlorid des Naphtalin-β-sulfonchlorids ist somit nach folgender Constitutionsformel zusammengesetzt:



Das ζ-Trichlornaphtalin muss auch nach diesen Gründen das Chloratom, welches allein in dem anderen Benzolkerne steht, in der β-Stellung enthalten. An welchen Stellen sich die anderen befinden, kann man noch nicht mit Gewissheit bestimmen. Die daraus hergeleitete Nitrodichlorphtalsäure deutet jedoch an, dass eine α-Stellung in demselben Kern unbesetzt ist [1]), und dass sich also wenigstens ein Chloratom in der β-Stellung befindet.

Das ζ-Trichlornaphtalin ist bisher nicht beschrieben worden. Die nun bekannten Trichlornaphtaline sind also folgende:

α-Trichlornaptalin	Schmp.	81° C.	Faust u. Same, Widman.
β-	-	90 -	Atterberg.
γ-	-	103 -	Atterberg.
δ-	-	131 -	Atterberg, Widman.
ε-	-	65 -	Cleve.
ζ-	-	56 -	Widman.

Ich habe schon eine ähnliche Untersuchung mit dem Naphtalin-α-sulfonchlorid ausgeführt und werde darüber in einem der nächsten Hefte berichten.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1879.

234. Oskar Widman: Ueber eine Dichlornaphtalin-β-sulfonsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich ein bei 133° schmelzendes Dichlornaphtalin-β-sulfonchlorid beschrieben. Wird dieses mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° erhitzt, so geht es in eine entsprechende Dichlornaphtalin-β-sulfonsäure, $C_{10}H_5Cl_2SO_2OH$, über. Diese ist in kaltem Wasser nicht besonders, in warmem aber sehr leicht löslich. Wenn eine ziemlich concentrirte, warme Lösung abgekühlt wird, erstarrt sie zu einer gallertartigen Masse. Wird sie aber auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so bleibt die Säure als ein weisser Rückstand zurück. Die Verbindung ist eine sehr starke Säure, die Kohlensäure aus Carbonaten leicht austreibt.

[1]) Diese Berichte X, 1844.

Die Salze, die im Allgemeinen durch Kochen der Säure mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt worden sind, sind in Wasser mehr oder weniger schwer löslich; sie krystallisiren mit verschiedenen Mengen Krystallwasser, wenn sie aus warmer oder aus kalter Lösung sich abscheiden. Unter dem Exsiccator geht in den meisten Fällen ein Theil von dem Wassergehalt weg. Um das rückständige zu entfernen ist oft eine Temperatur von beinahe 200° nöthig. Die Salze vertragen jedoch eine recht bedeutende Hitze ohne zersetzt zu werden. Es ist eigenthümlich, dass wenn heiss concentrirte Lösungen abgekühlt werden, die ganze Flüssigkeit oft zu einer Masse von äusserst feinen, mikroskopischen Nadeln gesteht. Mehrere Metalle, wie Kalium, Zink, Mangan, Kupfer und Ammonium, ergeben solche gallertartige Salze.

Kaliumsalze.

1) $C_{10}H_5Cl_2 . SO_2 . OK + 5H_2O$. Ein Salz von dieser Zusammensetzung setzt sich ab, wenn eine in der Wärme nicht gesättigte Lösung sich abkühlt. Diese erstarrt zu einer gallertartigen Masse von äusserst kleinen, haarfeinen Nadeln, die bei 14° C. sich in 40 Th. Wasser lösen. Unter dem Exsiccator entweichen nicht weniger als 4½ Mol. Krystallwasser, das rückständige halbe Molekül erst bei 140° C.

	Berechnet	Gefunden
K	9.63	9.60
$4\frac{1}{2}H_2O$ (in Exs.)	20.00	19.60
$5H_2O$ (bei 140°)	22.22	21.77.

2) $2(C_{10}H_5Cl_2 . SO_2OK) + 5H_2O$. Dieses Salz krystallisirt aus einer siedendheissen, concentrirten Lösung, die ziemlich schnell abgekühlt wird, in weissen, kleinen, prismatischen, weichen Krystallen. Es verliert unter dem Exsiccator ⅘ seines Wassergehalts. Das übrige entweicht wie in 1) bei 140°.

	Berechnet	Gefunden
K	10.83	10.56
$2H_2O$	10.00	9.90
$2\frac{1}{2}H_2O$	12.50	12.39.

3) $2(C_{10}H_5Cl_2 . SO_2OK) + 3H_2O$. Wenn eine Auflösung von Kaliumsalz auf dem Wasserbade eingedampft wird, so erhält man allmählig weisse Krystallaggregate von dieser Zusammensetzung. Das Salz verliert unter dem Exsiccator ⅔ seines Wassergehalts, den letzten erst bei 140°, wie in den vorigen Fällen.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.26	5.07
$1\frac{1}{2}H_2O$	7.89	8.08.

Das Ammoniumsalz wird erhalten, wenn die freie Säure mit Ammoniak gesättigt und die Lösung zur Trockne auf dem Wasser-

bade verdampft wird. Es krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in haarfeinen, verfilzten Nädelchen. Beim Erkalten nimmt die ganze Lösung eine gallertartige Consistenz an. Das Salz ist in Wasser besonders in warmem sehr leicht löslich. Wenn die Lösung allmählig bei 60 — 70° verdampft wird, krystallisirt ein anderes Salz in durchsichtigen, länglich sechsseitigen, wohl ausgebildeten, mikroskopischen Tafeln aus.

Das Silbersalz, $C_{10}H_5Cl_2SO_2OAg + H_2O$, scheidet sich beim Abdampfen der Lösung als ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem ziemlich löslich ist. Das Krystallwasser entweicht bei 120° C. Unter dem Exsiccator getrocknet enthält es 1 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ag	26.86	26.21
H_2O	4.47	4.22.

Das Bariumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_2O)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen, Nädelchen, wenn seine Lösung auf dem Wasserbade verdampft wird. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in warmem wenig löslich. Unter dem Exsiccator getrocknet, giebt es 1½ Mol. Wasser ab. Der rückständige Wassergehalt — 2½ Moleküle — geht erst bei 150° weg.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.00	17.82
$1\frac{1}{2}H_2O$	3.54	3.19
$4H_2O$	9.52	9.52.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_2O)_2Ca + 2H_2O$, ist ein in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leichter lösliches Salz, das beim Erkalten einer siedend heissen Lösung in schönen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen auf 200° C. 1 Th. Salz erfordert 760 Th. Wasser von 15° zum Lösen.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6.36	6.33
$2H_2O$	5.73	5.13.

Das Bleisalz, $(C_{10}H_5Cl_2SO_2O)_2Pb + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem mehr löslich. Es fällt beim Erkalten einer Lösung als eine weisse Krystallmasse von feinen Nadeln aus. So bereitet enthält es 4 Mol. Wasser, wovon 2½ Mol. schon unter dem Exsiccator, das rückständige beim Erhitzen auf 200° entweichen. Von Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen. 450 Th. Alkohol (spec. Gew. 0.82) lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. unter dem Exsiccator getrocknetes Salz.

	Berechnet	Gefunden
Pb	24.91	24.50
$2\frac{1}{2}H_2O$	5.41	5.14
$4H_2O$	8.66	8.30.

Das Mangansalz, $(C_{10}H_5Cl_2.SO_2O)_2Mn + 7H_2O$, krystallisirt in der Wärme des Wasserbades als eine Krystallmasse von fast weissen, etwas ins Braune spielenden, glänzenden Blättern, die auch in warmem Wasser sehr schwer löslich sind. Das so bereitete, ausgepresste Salz enthält 7 Mol. Wasser, wovon $5\frac{1}{2}$ schon unter dem Exsiccator, die übrigen beim Erhitzen auf 180° entweichen.

	Berechnet	Gefunden
Mn	7.50	7.42
$5\frac{1}{2}H_2O$	13.55	13.74
$7H_2O$	17.19	16.81.

Wenn eine warm gesättigte Lösung abgekühlt wird, erstarrt sie zu einer gallertartigen Masse von kleinen, feinen Nädelchen.

Das Zinksalz, $(C_{10}H_5Cl_2.SO_2O)_2Zn + 12H_2O$, setzt sich bei langsamem Erkalten einer in der Wärme nicht vollkommen gesättigten Lösung in Gestalt kleiner Aggregate von mikroskopischen Nadeln ab. So bereitet, enthält es 13 Mol. Wasser, von denen 6 unter dem Exsiccator, die übrigen beim Erhitzen auf 190° entweichen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem sehr leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Zn	7.63	7.41
$6H_2O$	12.69	13.18
$13H_2O$	27.50	27.44.

Wird eine Lösung durch langsames Verdampfen bei 60° zur Krystallisation gebracht, so erhält man schöne, durchsichtige, mikroskopische Prismen.

Eine in der Wärme concentrirte Lösung des Zinksalzes erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gallertartigen Masse.

Das Kupfersalz schiesst in kleinen, kurzen, spitzen, hellblauen Krystallen oder in runden Warzen feiner Nädelchen an, wenn man die Lösung des Salzes unter dem Exsiccator verdunsten lässt. Wenn aber eine ziemlich verdünnte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen bleibt oder wenn eine in der Wärme fast gesättigte Auflösung abgekühlt wird, erstarrt sie zu einem schwach blauen, gallertartigen Körper. Das Salz ist in Wasser leichter als die meisten übrigen Salze löslich.

Das Amid der Säure, $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$, wird erhalten, wenn man das entsprechende Chlorid mit kaustischem Ammoniak kocht. Nachdem die Lösung zur Trockne eingedampft worden, und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, wird das gebildete Amid in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in äusserst feinen, seidenglänzenden, zu Kugeln ver-

einigten Nadeln heraus, die in Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich sind. Sie schmelzen unter Schwärzung bei ungefähr 245° C. (Gef. Stickstoff — 4.78 pCt., ber. — 5.07.)

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1879.

---

235. Rich. Maly: Ueber Nitrososulfhydantoïn.

[Der k. Akad. d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 13. März 1879.]
(Eingegangen am 14. Mai.)

Wenn die Parabansäure, wie vermuthet wird, Oxalylharnstoff ist, so könnte das Sulfhydantoïn bei der Oxydation, indem das Glycolyl CO ··· CH_2 zu Oxalyl CO ··· CO oxydirt würde, die Sulfparabansäure (besser Thioparabansäure) geben:

$$CS{NH\,CO \atop NH\,CH_2} + O_2 = CS{NH\,CO \atop NH\,CO} + H_2O.$$

Davon ausgehend, wurde das Sulfhydantoïn der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel unterworfen, so der Einwirkung der Chromsäure, des Chamäleons und der Salpetersäure. In wie fern sich obige Reaction dabei verwirklicht, soll in einer anderen Mittheilung angegeben werden. Hier werde ich nur die Einwirkung der Salpetersäure besprechen, welche das oben gedachte Oxydationsprodukt nicht giebt, sondern zur Bildung von Nitrososulfhydantoïn,

$$C_3N_2H_3(NO)OS \text{ oder } CS{NHCO \atop NHCH(NO)},$$

führt.

Die Darstellung des Nitrososulfhydantoïns gelingt auf sehr einfache Weise; man kann sie sowohl durch Einwirkung von Salpetersäure, als auch von salpetriger Säure bewerkstelligen; im letzteren Falle ist die Ausbeute begreiflicher Weise grösser.

Wendet man Salpetersäure an, so wird das Sulfhydantoïn in Säure von etwa 1.2 spec. Gew. (der man ohne Schädigung auch noch etwas Wasser zusetzen kann) eingetragen und das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Bald tritt eine lebhafte Reaction unter Aufschäumen der Flüssigkeit ein, die sich auch noch fortsetzt, wenn man vom Wasserbade entfernt hat. Indem man die Einwirkung je nach Bedürfniss abwechselnd unter Abkühlung oder weiterem Erwärmen sich vollziehen lässt, setzt sich in reichlicher Menge ein weissgelbes, schweres Krystallpulver zu Boden, das die erwähnte Verbindung darstellt und sich bei völligem Abkühlen noch etwas vermehrt.

Statt Salpetersäure als solche anzuwenden, ist es zweckmässiger, das Sulfhydantoïn mit Wasser zu übergiessen und die braunen Dämpfe einzuleiten, die weisser Arsenik, mit Salpetersäure erwärmt, abgiebt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit meist vorübergehend blassrosenroth,

erwärmt sich stark und setzt ebenfalls einen reichlichen Niederschlag des gelblichen Krystallmehls ab. Durch äussere Zufuhr von Wärme kann man auch hier die Reaction beschleunigen und rascher zu Ende führen.

Nach dem Erkalten wird mittelst der Pumpe über etwas Glaswolle die saure Lösung abgesaugt und das Präparat getrocknet. Da keine andere schwerer lösliche Verbindung dabei sich bildet oder ins Spiel kommt, so ist der Körper schon nach einmaligem Waschen mit Wasser so gut wie rein, kann aber auch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Durch nochmaliges Einleiten der salpetrigen Säure in die abgesaugte Flüssigkeit kann meist noch eine Partie Substanz gewonnen werden.

Die Ausbeute an Nitrososulfhydantoïn ist beträchtlich, wie beispielsweise folgende Zahlen zeigen. No. 1 rührt von einer Darstellung mittelst Salpetersäure her, No. 2—5 von Darstellungen mittelst salpetriger Säure.

1) 10 g Sulfhydantoïn gaben 6.75 g Nitrososulfhydantoïn
= 54.5 pCt. der theoretischen Ausbeute.
2) 15 - - gaben 13.20 g Nitrososulfhydantoïn
= 70.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.
3) 15 - - gaben 11.50 g Nitrososulfhydantoïn
= 61.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.
4) 30 - - gaben 24.00 g Nitrososulfhydantoïn
= 64.0 pCt. der theoretischen Ausbeute.
5) 20 - - gaben 17.00 g Nitrososulfhydantoïn
= 68.0 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Aus viel kochendem Wasser lässt sich der Körper umkrystallisiren; das Filtrat scheidet beim Erkalten wieder ein schweres Krystallmehl ab. Da es sehr schwer löslich ist, so verwendet man die abfiltrirten Mutterlaugen zum Auflösen neuer Portionen von Rohprodukt.

Das Nitrososulfhydantoïn ist ein blass gelblichweisses, sammtartiges, schweres Pulver, das aus ganz gleichförmig gebildeten, mikroskopischen Kryställchen besteht. Die einzelnen Kryställchen haben pyramidalen Typus und sind entweder rhombisch oder hexagonal. In Alkohol ist es nicht löslich, auch nicht in Aether, Kohlenwasserstoffen oder Schwefelkohlenstoff. Im Röhrchen erhitzt, stösst es dicke Dämpfe aus, ohne zu schmelzen, und giebt ein gelbes oder braunes, sauer reagirendes Sublimat und einen braunen Rückstand. Auf etwas schmelzenden Salpeter geworfen, bewirkt es eine kleine Explosion. Durch Stoss oder Schlag verpufft es nicht. Eine kleine Messerspitze davon auf ein glühendes Platinblech gebracht, brennt rasch mit geräuschloser Flamme und ohne Rückstand zu hinterlassen ab. Die Schmelze mit Soda und Salpeter enthält Sulfat.

Analysen:

	Gefunden						Mittel	Berechnet für $C_3H_3N_3SO_2$ = Nitrososulfhydantoïn
C	24.85	24.66	24.51	—	—	—	24.67	24.83
H	1.90	2.49	2.20	—	—	—	2.19	2.07
N	—	—	—	29.52	—	—	29.52	28.97
S	—	—	—	—	21.82	22.24	22.03	22.07
O	—	—	—	—	—	—	—	22.07.

Die Entstehung des Nitrososulfhydantoïns ist daher:

$$CS\begin{matrix}NHCO\\NHCH_2\end{matrix} + NHO_2 = CS\begin{matrix}NHCO\\NHCH(NO)\end{matrix} + H_2O.$$

Die auffallendste Eigenschaft des Nitrososulfhydantoïns ist sein Verhalten zu Basen, mit denen es lebhaft, gelb, orange und roth gefärbte Verbindungen gibt, die aber keine eigentlichen Salze resp. Substitutionsprodukte sind. Die Bildung von so schön gefärbten Körpern aus einer so gut wie farblosen Substanz mit farblosen Basen erinnert einerseits an die Murexidverbindungen, namentlich aber an die Violursäure Baeyer's, den Nitrosomalonylharnstoff:

$$CO\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}CH(NO).$$

Verbindungen mit Alkalien. Löst man Nitrososulfhydantoïn in überschüssigen, verdünnten Laugen, so erhält man auch bei starker Verdünnung noch eine intensiv tingirte, gelbe Flüssigkeit, etwa von der Farbe neutraler Alkalichromate. Trägt man in diese Flüssigkeit mehr vom Nitrosokörper ein, oder wendet man von vornherein wenig Lauge an, so wird die Lösung dunkler und braunroth, diese durch mehr Alkali aber wieder gelb. Auch auf Zusatz irgend einer Säure wird die gelbe Lösung roth. Die Substanz wirkt durch diese Farbenänderung wie ein Indicator; denn wenn man eine kleine Menge davon, etwa ein paar Centigramm, in etwa 10 ccm Normallauge auflöst, so sind beim Rücktitriren wieder eben 10 ccm Normalsäure nöthig, um die gelbe, alkalische Lösung roth zu färben; ein Tropfen Lauge macht dann wieder gelb, Säure roth u. s. w. Bei grösseren Mengen Substanz tritt die Rothfärbung früher ein, bevor die zur Neutralisation nöthige Menge Säure hinzugefügt worden ist. Setzt man über den Punkt der Rothfärbung hinaus noch Mineralsäure zu, so tritt Verblassung ein. Die zwei Farben, das Gelb und das Roth, entsprechen offenbar zwei verschiedenen Reihen von Metallverbindungen; die ersteren sind die basisreicheren, die rothen die metallärmeren. Ammoniak verhält sich wie die fixen Alkalien.

In analysirbarem Zustande wurden die Alkaliverbindungen nicht erhalten. Wenn man die Lösung in der genügenden Menge verdünnter Natronlauge unter der Luftpumpe einengt, so bleibt eine citronengelbe, unzersetzte, aber nur undeutlich krystallinische Masse zurück. Doch

konnte durch Auflösen von gewogenen Mengen von Nitrososulfhydantoïn in verdünnter titrirter Natronlauge festgestellt werden, dass zur Bildung der gelben Verbindung auf 1 Mol. der Substanz 2 Aeq. Natron, und zur Bildung der rothen Verbindung 1 Aeq. Natron nöthig ist.

Bariumverbindungen. Auch mit Baryt bilden sich zwei Verbindungen, eine schön krystallisirte, gelbe, bariumreichere und eine rothe, leicht lösliche, bariumärmere, von denen die erstere genauer untersucht wurde.

Die gelbe Bariumverbindung, $C_3H_2(NO)N_2SO.BaH_2O_2$, erhält man leicht und reichlich in folgender Art. Nitrososulfhydantoïn wird in kohlensäurefreiem Ammoniak aufgelöst; bei grösseren Mengen wird die Auflösung erleichtert und beschleunigt, wenn man mit dem Ammoniak in einer Reibschale zusammenreibt und dann Wasser bis zur klaren Lösung hinzufügt. Zur so erhaltenen Lösung setzt man eine concentrirte, warme Chlorbariumlösung im Ueberschuss, verstopft den Kolben und stellt, ohne zu schütteln, in die Kälte. Nach einigen Stunden sind die Wände bekleidet, und der Boden hoch von der Bariumverbindung bedeckt, die aus gelben, glänzenden Blättern oder Aggregaten davon besteht, mit einem Stich ins Bronzefarbige oder Orange. Durch blosses Waschen mit kaltem Wasser wird sie völlig rein erhalten.

In kaltem Wasser ist diese Bariumverbindung sehr wenig löslich, in heissem mit bräunlicher Farbe. Aus heissem Wasser kann sie nur mit Verlust umkrystallisirt werden, da ein Theil in die rothe Bariumverbindung übergeht. Lufttrocken bildet sie ein aus glänzenden Blättchen bestehendes, oranges Krystallpulver. Die einzelnen Blättchen zeigen sich im polarisirten Lichte unter dem Mikroskop zweiaxig, wahrscheinlich sind sie monoklin oder triklin. Ihr Habitus ist tafelförmig; es kommen 2 Formen vor, entweder rhombische oder sechsseitige Tafeln. Der spitze Winkel der ersteren ist (von Hrn. Dölter gemessen) 75^0. Die rhombischen Blättchen sind meist sehr gut ausgebildet und isolirt, die sechseckigen sind oft über einander liegend und bilden Aggregate von kammartiger Form und auch andere von symmetrischer Anordnung.

Wie die folgenden Analysen zeigen werden, ist die Verbindung nicht durch Substitution von Wasserstoff durch Barium entstanden, sondern ist eine Aneinanderlagerung von Nitrososulfhydantoïn mit 2 Aeq. Bariumhydroxyd. Darin besteht ein Unterschied zu der sonst ähnlich constituirten Violursäure, welche Metallderivate nach Art der Säuren giebt. Ausser Bariumhydroxyd enthält die lufttrockene Verbindung auch 1 Mol. Wasser, welches aber schon bei längerem Verweilen im Exsiccator und nach 24stündigem Verweilen im Vacuum abgegeben wird. Bei 100^0 wird es ebenfalls leicht abgegeben. Die im Vacuum getrocknete Substanz verliert bei 100^0 nichts mehr. In feuchter Luft nimmt die vacuumtrockene Substanz wieder Wasser auf. Durch das Trocknen wird die Farbe der Verbindung etwas dunkler.

Analysen:

	1	2	3	4	5	6	Mittel
Wasser	—	5.37	5.40	—	5.06	(4.90)	5.28 pCt.
Barium	43.27	43.26	43.86	43.51	43.58	43.45	43.49 - .

Daraus folgt, dass die Verbindung weder ein Substitutionsprodukt, noch das Bariumsalz einer Nitrososulfhydantoïnsäure, sondern dass sie ein Additionsprodukt mit Bariumhydrat ist und auch noch 1 Mol. ziemlich locker gefundenen Wassers enthält.

	Berechnet für $C_3H_3(NO)N_2SO \cdot BaH_2O_2 + H_2O$	Gefunden
Ba	43.35 pCt.	43.49 pCt.
H_2O	5.39 -	5.28 - .

Die rothe Bariumverbindung lässt sich auf mehrfache Art darstellen. Zerrührt man die gelbe, eben beschriebene Verbindung mit Wasser, und setzt allmälig verdünnte Schwefelsäure hinzu, so bildet sich nach einiger Zeit ein schön rother Brei dieser bariumärmeren Verbindung, gemischt mit Bariumsulfat.

Zerreibt man die gelbe Verbindung mit Nitrososulfhydantoïn und Wasser, und erwärmt, so entsteht ebenfalls eine dunkelkirschrothe Lösung; desgleichen, wenn man Nitrososulfhydantoïn mit frisch gefälltem, aufgeschlämmten Bariumcarbonat kocht, oder wenn man die gelbe Bariumverbindung mit Essigsäure behandelt, u. s. w., also immer dann, wenn man der gelben Bariumverbindung Barium entzieht, oder dem Nitrosokörper nur wenig Baryt zuführt. Jedenfalls ist die rothe Verbindung ein Körper, der sich zur gelben Bariumverbindung so verhält, wie ein saures Salz zu einem neutralen.

Auf so mannigfache Weise die rothe Verbindung auch entsteht, so konnte doch aus deren Lösungen kein krystallisirter Körper gewonnen werden. Selbst beim Verdunsten über Schwefelsäure blieben nur braune, unansehnliche Krusten zurück, mit einzelnen mikroskopischen Kryställchen dazwischen, kurz eine Masse, die keinen Anlass zur Analyse bot. Immerhin ist aber der Körper durch seine Farbe und leichte Entstehung charakteristisch genug. Selbst Kohlensäure zerlegt schon die gelbe Bariumverbindung und macht die rothe daraus, und wenn man die gelbe Verbindung nur aus Wasser umkrystallisiren will, so färben sich die Mutterlaugen immer braunroth unter dem Einflusse der Luftkohlensäure; daher der früher erwähnte Verlust.

Aus der rothen Lösung der Bariumverbindung kann man (die gelbe Bariumverbindung ist zu schwer löslich in kaltem Wasser) durch die Salze der schweren Metalle die betreffenden Metallverbindungen als flockige, bunte Niederschläge erhalten; so fällt Bleiacetat gelbroth, Zinkchlorid orange, Sublimat ebenso, Kupfersalz braun, Silbernitrat dunkelroth.

Die Silberverbindung bildet einen grossflockigen, dunkelbraunrothen, leicht filtrirbaren Niederschlag. Zu seiner Darstellung wurde Nitrososulfhydantoïn in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure bis zur schwachsauren Reaction (dabei Rothfärbung), und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag ist in Wasser ganz unlöslich, das Filtrat farblos und die Waschwässer sind silberfrei; lufttrocken bildet er dunkle, dem trocknen Fe_2O_3 ähnliche, metallisch glänzende Stücke, ist unveränderlich bei 80° C. und verliert bei dieser Temperatur nur eine Spur Feuchtigkeit.

	Berechnet für $C_3H_2(NO)AgN_2SO . Ag_2O$	Gefunden I.	II.
Ag	66.9 pCt.	66.86	66.86 pCt.

Demnach ist auch die Silberverbindung analog der Bariumverbindung zusammengesetzt, d. h. sie enthält 2 Aequivalente des Metalloxyds einfach angelagert, aber nicht als Hydrat sondern der geringeren Beständigkeit des Silberhydroxyds entsprechend als Oxyd. Ausserdem ist aber noch ein Atom Wasserstoff der Verbindung durch Silber ersetzt; der Körper also Argentnitrososulfhydantoïnsilberoxyd[1]).

Wird die Silberlösung nicht im Ueberschusse zugesetzt, so wird alles Silber so vollständig ausgefällt, dass im Filtrate Salzsäure auch nicht die geringste Trübung mehr giebt, der Niederschlag sieht aber gerade so aus wie der vorher beschriebene, nur enthält er weniger Silber, wahrscheinlich nur das angelagerte Ag_2O und kein substituirtes Silber. Gefunden sind Zahlen von 55—63 pCt. Silber.

Interessant ist auch die Eisenoxydulverbindung. Setzt man zur Lösung von Nitrososulfhydantoïn in wenig Ammoniak etwas einer Eisenvitriollösung, so erhält man eine dunkelschwarzbraune, klar filtrirbare Flüssigkeit, die jedenfalls eine Metallverbindung von ähnlicher Constitution ist, wie die mit Baryt und Silberoxyd es sind, die aber Eisenoxydul enthält. In dieser additionellen Verbindung erhält sich also noch jene Eigenthümlichkeit der Nitrosogruppe, welche sie als freies Stickoxyd zu den Eisenoxydulsalzen bekanntlich zeigt. Säuert man die schwarzbraune Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, so verblasst die Farbe, und die Verbindung ist zersetzt. Versetzt man andererseits mit Lauge, so verhält sich die dunkle Flüssigkeit ebenfalls wie eine Ferrosumverbindung, indem grünes Oxyduloxyd fällt und im Filtrat sich die gelbe Alkalinitrosoverbindung findet.

[1]) Zum Zwecke anderer Versuche hat Hr. R. Andreasch die Silberverbindung des Sulfhydantoïns dargestellt und analysirt. Ich theile daraus mit, dass Sulfhydantoïn in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt, ein Diargentsulfhydantoïn giebt, $C_3H_2Ag_2N_2OS$. Gef. 65.28 pCt. Ag, ber. 65.45 pCt. Ag. Von den zwei durch Silber ersetzbaren Wassersoffatomen bleibt im Nitrosokörper noch eines.

Die Versuche, eine Nitrososulfhydantoïnsäure darzustellen, also einen Körper, der sich zum Nitrososulfhydantoïn so verhält, wie meine Sulfhydantoïnsäure[1]) zum Sulfhydantoïn, haben keine Resultate ergeben; die Säure scheint nicht zu existiren. Als 20 g der gelben Bariumverbindung mit der eben nothwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurden, blieben beim schwefelsauren Baryt braune Körner zurück, während die überstehende, gelbe, schwache Gasentwickelung zeigende Flüssigkeit beim Eindampfen eine braune, nicht einheitliche Masse zurück liess. Da mittlerweile erkannt worden war, dass die Metallverbindungen des Körpers keineswegs den hydantoïnsauren correspondiren, so wurden die Anläufe danach nicht weiter fortgesetzt, da die Wahrscheinlickeit fehlte, die Säure darzustellen.

Auch Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure gaben kein gut fassbares Resultat; hingegen verläuft die Spaltung mit heissen Basen glatt, und es ist Aussicht vorhanden, durch ein leicht errathbares Mittelglied zu einer Nitrosoessigsäure zu gelangen. Bei dieser Untersuchung hat sich Herr Andreasch vielfach mitbetheiligt.

Graz, im Mai 1879.

---

236. Rudolf Andreasch: Ueber die Zersetzung des ameisensauren Ammoniums in höherer Temperatur.

[Der kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien vorgelegt am 6. März 1879.]
[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]
(Eingegangen am 14. Mai.)

Gelegentlich von Arbeiten in der Harnsäuregruppe sollte die Addition von Blausäure im status nascens versucht werden.

Da nun allgemein angegeben wird, dass sich ameisensaures Ammon in der Hitze in Wasser und Blausäure spaltet, so schien das Erhitzen des betreffenden Körpers mit ameisensaurem Ammon ein passender Weg zu sein, eine Anlagerung von Cyanwasserstoff hervorzubringen.

Das zu diesem Zwecke erforderliche Ammoniumformiat wurde in der gewöhnlichen Weise aus Oxalsäure und Glycerin und Neutralisation des Destillates mit Ammoniak dargestellt. Es wurde zuerst aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt und war vollkommen rein, wie die nachstehenden Zahlen beweisen:

	Berechnet	Gefunden
NH_4	28.57 pCt.	28.52 pCt.

Das so erhaltene Salz war schneeweiss und bildete federartige, dem Salmiak sehr ähnliche Krystalle.

---

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. Band 74, II. Abth. April 1877.

Bevor nun zu den eigentlichen Versuchen geschritten wurde, prüfte ich die Angabe von Pelouze[1]), der wörtlich mittheilt:

„Bei 140° giebt das Salz ein wenig Ammoniak ab und bei 180° zersetzt es sich in Blausäure und Wasser"; und weiter: „Durch Destillation erhält man sehr concentrirte Blausäure, die weniger, als ihr Gewicht Wasser enthält".

Es wurden nun zu wiederholten Malen in einer kleinen Retorte ungefähr 10 g des Salzes theils im Paraffinbade, theils über freier Flamme auf 180° C. erhitzt. Nachdem das Salz geschmolzen war, trat unter starker Entwicklung von Ammoniak und Kohlenoxyd theilweise Zersetzung ein, wobei eine farblose, ölige Flüssigkeit überdestillirte; die Temperatur stieg bis gegen 220°, wobei sämmtliches Salz zersetzt war, und in der Retorte ein schwach bräunlicher Anflug zurückblieb. Das Destillat reagirte bald alkalisch, bald schwach sauer, blieb mit Silberlösung und Salpetersäure versetzt vollkommen klar, war also frei von Blausäure.

Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung trat Reduction ein.

Auch mit Schwefelammonium abgedunstet, gab das Destillat auf Zusatz von Eisenchlorid eine kaum merkliche Dunklerfärbung.

Durch diese Resultate, die die beinahe vollständige Abwesenheit von Blausäure bewiesen, auf die Unrichtigkeit obiger Angabe aufmerksam gemacht, wurde der Versuch nochmals mit etwa 25 g des reinen Salzes wiederholt und die einzelnen bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Fractionen gesondert aufgefangen.

Das Salz wurde in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer über dem Drahtnetze erhitzt. Es begann bei ungefähr 120° zu schmelzen, bei 155° trat Ammoniakentwickelung auf, und unter langsamen Steigen des Quecksilbers destillirte ein wasserhelles, dünnflüssiges, sehr kleine Tropfen bildendes Liquidum über. Da bei 175° die Flüssigkeit sichtlich dickflüssiger wurde, wechselte man die Vorlage. Bei 190° wurden die Tropfen schwach gelblich, weshalb auch dieser Theil gesondert aufgefangen wurde. Bei 220° war der Inhalt der Retorte unter Rücklassung eines unbedeutenden, bräunlichen Rückstandes verschwunden.

Das erste Destillat zwischen 155° und 175° war wasserhell, dünnflüssig, reagirte stark alkalisch und erwies sich vollkommen blausäurefrei.

Die zweite Fraction von 175—195° war ebenfalls farblos, etwas dickflüssiger, als die vorige, zeigte eine schwach saure Reaction und gab bei der Prüfung auf Blausäure ebenfalls ein vollständig negatives Resultat.

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. II, 88.

Nur der dritte Theil, der über 195° überging und ein dickflüssigeres, schwach gelb gefärbtes und sauer reagirendes Liquidum bildete, gab mit Silberlösung eine schwache Trübung, die auf Spuren von Cyanwasserstoff hinwies. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Eisenoxyduloxydlösung und nachherigem Uebersättigen mit Salzsäure färbte sich die Flüssigkeit schwach grün und setzte nach längerem Stehen ein paar Flocken von Berliner Blau ab.

Dass das hauptsächlichste Zersetzungsprodukt des Ammoniumformiates in der Hitze nicht Blausäure, sondern Formamid ist, hat dann später zwar Lorin [1]) nachgewiesen. Derselbe giebt aber doch auch an: „Die zwischen 180° und 200° gesammelte Flüssigkeit ist reich an Blausäure, wie dies schon Pelouze nachgewiesen hat, und enthält auch Formamid."

Auch diese Angabe kann ich auf Grund der vorbeschriebenen Versuche nicht gelten lassen; sie bezieht sich vielleicht auf die trockene Destillation sehr grosser Mengen des ameisensauren Salzes, wobei an einigen Stellen der Retorte Ueberhitzung und damit eine secundäre Reaction eintritt, bei der dann das Formamid weiter zerfallen könnte:

$$H - CO - NH_2 = H_2O + CNH.$$

Hat man aber nicht zu grosse Mengen des Salzes und vermeidet man Ueberhitzung, so tritt, wie ich gezeigt habe, die Spaltung bis zur Blausäurebildung nicht, oder doch nur zuletzt in kleinen Spuren ein.

Dies hervorzuheben, ist der Zweck vorliegender Notiz, da in fast allen gangbaren Hand- und Lehrbüchern bei der Beschreibung des Ammoniumformiates ganz kurz und bündig angegeben wird: „Beim Erhitzen auf 180° zerfällt das Salz in Cyanwasserstoff und Wasser" [2]), und der Process so hingestellt wird, als wäre die Blausäure das Hauptprodukt der Zersetzung, und als verliefe diese selbst glatt nach der Gleichung: $H - CO\,ONH_4 = 2H_2O + CNH$.

Es verhält sich im Gegentheil das ameisensaure Ammonium in der Hitze analog den Ammonsalzen der andern fetten Säuren, und es wäre an der Zeit, dass die obige unrichtige Angabe über sein Verhalten gestrichen würde.

Graz, am 20. Februar 1879.

237. C. Böttinger: Ueber eine neue Base $C_{19}H_{18}N_2$.

[Mitgetheilt aus d. chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Ich sehe mich veranlasst, das Nachfolgende über eine Base $C_{19}H_{18}N_2$, welche ich als Reactionsprodukt der Einwirkung von Benzalchlorid auf Anilin erhalten habe, mitzutheilen, da meine

---

[1]) Compt. rend. LIX, p. 51. Journ. pr. Chem. XCIV, p. 63.

[2]) Z. B. Neues Handwörterb. I, p. 870. Kolbe's ausführl. Lehrb. I, p. 580.

früheren Angaben über diesen Körper, zu dessen Darstellung mich Studien über das Rosanilin [1]) geleitet hatten, zu Missverständnissen Veranlassung geben könnten. In der ersten Mittheilung [2]) bemerkte ich nämlich, dass sich der Schmelzpunkt der Base nur schwer besimmen lasse, denn dieselbe sinterte bei 62° zusammen und schmolz gegen 67°; nach der zweiten Mittheilung [3]) soll die Base aus wasserfreiem Aether in schönen, bei 124—125° schmelzenden Krystallen erhalten werden können. Ich würde diese so sehr von einander abweichenden Angaben nicht so ohne Weiteres veröffentlicht haben, wenn mir nicht zu jener Zeit die Gelegenheit gefehlt hätte, die Frage durch Anstellen von Versuchen endgültig zu lösen.

Ich bereitete die Base in grösseren Mengen unter Anwendung des früher erwähnten Verhältnisses bezüglich der Componenten, in geräumigen, offnen Kochkolben, welche in kaltes Wasser eingestellt wurden. Benzalchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Anilin kaum ein, fügt man aber zu der Mischung eine Messerspitze Zinkstaub, so erfolgt nach einiger Zeit eine spontane, äusserst energische Reaction, wobei die Masse stark steigt und sich färbt.

Das Produkt wurde in ziemlich concentrirter Salzsäure aufgenommen, der Lösung alsdann Wasser zugesetzt, wodurch ein teigiges, dunkel gefärbtes Harz ausgeschieden, welches durch Filtriren entfernt wurde. Das Harz wurde nochmals mit Salzsäure ausgezogen, die wässerigen, sauren Auszüge wurden vereinigt und mit Ammoniak versetzt, worauf die Base als eine zusammengebackene, weisse Masse ausfiel. Nach dem Erwärmen der Flüssigkeit sammelte sich die Base als halbflüssiger Teig auf dem Boden des Gefässes und konnte von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantiren getrennt werden. Sie wurde zunächst anhaltend mit warmem Wasser gewaschen, hierauf abgekühlt, wobei sie erstarrte, gepulvert, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser bis zum Entfernen des Salmiaks gewaschen. Alsdann wurde die in eine Porzellanschale gebrachte Base durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet. Das Wasser schmolz aus und konnte abgegossen, resp. in Filtrirpapier aufgesaugt werden. Dennoch hielt die Base hartnäckig Feuchtigkeit zurück. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Benzol aufgelöst. Die Base bildet nämlich mit Benzol eine in letzterem schwer lösliche Doppelverbindung, verhält sich also wie Triphenylmethan [4]). Die Benzolverbindung

[1]) $C_{20}H_{19}N_3$.

[2]) Diese Ber. XI, 276. Eingel. 9. Januar 1878.

[3]) Diese Ber. XI, 840.

[4]) Die HH. E. und O. Fischer stellen am Schlusse ihrer Abhandlung „Ueber Rosanilin“ die Bildungsweisen dieses Kohlenwasserstoffs zusammen. Der Vollständigkeit wegen theile ich mit, dass kleine Mengen dieses Körpers auch entstehen, wenn Benzalchlorid mit Benzol und etwas Zinkstaub erwärmt werden. Diese Thatsache fand ich bereits im Januar 1878.

konnte indessen nur durch fortgesetztes Umkrystallisiren in ganz reinem und farblosen Zustand gewonnen werden.

100 g Benzalchlorid lieferten gegen 25 g der reinen Verbindung. Die Krystalle bilden Prismen, welche sich in der Form eines in der Mitte der Dreiecksseiten gefurchten, ausgezackten Bajonnettes, dessen spitzer Winkel ca. 20° beträgt, gruppiren, sind durchsichtig, verwittern aber beim Liegen an der Luft etwas. Die reine Verbindung schmilzt bei 104—105° unter Aufschäumen. Die Hauptmenge meiner Substanz, welche zwar schön krystallisirte, behielt einen gelben Stich, der nur schwierig entfernt werden konnte und schmolz bei 96—98°.

Hr. F. Mann hat einige Benzolbestimmungen dieses letzteren Körpers ausgeführt und mir darüber Folgendes mitgetheilt.

0.5755 g Substanz verloren bei 150° an Gewicht 0.1199 g = 20.84 pCt.
0.7078 g - - - 100° - - 0.1367 g = 19.30 -
im Kohlensäurestrom
0.5376 g Substanz verloren bei 105° an Gewicht 0.1191 g = 20.00 pCt.
im Kohlensäurestrom

Die Analyse der ganz reinen Verbindung, welche nach flüchtigem Abtrocknen an der Luft, eine Stunde in den Exsiccator gestellt wurde, lieferte mir folgende Resultate:

0.6724 g Substanz verloren bei 150° im langsamen Luftstrom 0.1522 g an Gewicht = 22.64 pCt.

In allen Fällen besass der Rückstand eine leicht bräunliche Färbung und war vollkommen durchsichtig.

Die reine Benzolverbindung wurde analysirt. Ich erhielt bei der Bestimmung folgende Resultate:

0.2185 g Subst. lieferten 0.6796 g CO_2 = 0.18535 g C = 84.83 pCt. C
0.1409 g H_2O = 0.01565 g H = 7.16 - H;
0.2102 g Subst. lieferten 0.1328 g H_2O = 0.01475 g H = 7.02 - H.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$; C_6H_6 = 22.13 pCt.
$C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$; C = 85.22 pCt. H = 6.82 pCt.

Als die Benzolverbindung mit verdünnter Salzsäure erwärmt wurde, löste sie sich unter Abscheidung von allmälig entweichendem Benzol zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Ein Fichtenspan, welcher in diese Lösung eingetaucht, alsdann einige Male durch die Luft geschwenkt wurde, färbte sich während des Trocknens an den benetzt gewesenen Stellen intensiv gelb. Für die Base ist diese Reaction ungemein charakteristisch.

Der Schmelzpunkt der zunächst sinternden Base liess sich, wie ich bereits früher erwähnte, nur ungemein schwierig erkennen. Diese Erscheinung scheint auf die Eigenschaft derselben, Wasser zurückzuhalten, zurückgeführt werden zu müssen. In der That entwickelte selbst die exsiccatortrockene Substanz beim Erwärmen etwas Wasser,

wie an dem Beschlag, der sich in den obern Theilen des Schmelzröhrchens bildete, ersehen werden konnte. Diese Erscheinung wurde beim Erwärmen grösserer Mengen der Base noch deutlicher wahrgenommen. Die Wassermenge war gering. Auch jetzt vermag ich den wahren Schmelzpunkt der Base nicht so genau anzugeben, wie ich gerne möchte. Derselbe scheint um 75° zu liegen, bei 78° ist die Base vollkommen flüssig.

Wie ich bereits früher erwähnt habe, konnte die Base durch Erhitzen mit Quecksilberchlorid in einen wahren Earbstoff übergeführt werden.

Dasselbe war der Fall, als die Base oder ihre Benzolverbindung mit Arsensäure erhitzt wurde.

Im ersteren Fall entstand zunächst eine klare Lösung, welche sich beim Erwärmen roth färbte; endlich erfolgte die Farbstoffbildung unter energischer Reaction. Der Rohfarbstoff ist rothviolett, die verdünnten Lösungen derselben sind von rother Farbe.

Durch Oxydation (wahrscheinlich können noch andere Oxydationsmittel angewendet werden) verwandelt sich also die Base in Farbstoff. Nach dem Gesagten lässt sich die von mir beobachtete Farbstoffbildung nicht zurückführen auf eine Verunreinigung des verwendeten Benzalchlorids durch Benzotrichlorid, wie dies von O. Döbner[1]) scheint angenommen worden zu sein.

Bei dieser Gelegenheit will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass meine frühere Angabe, salpetrige Säure wirkte auf die Base nicht ein, zwar richtig war für die Bedingungen, unter welchen ich damals arbeitete, jedoch kaum allgemein gültig sein dürfte. —

Es bleibt noch übrig, mit einigen Worten der Substanz zu gedenken, welche ich in meiner zweiten Schrift erwähnte. Diesen Körper habe ich bei meinen neueren Versuchen nicht wieder erhalten. Früher hatte ich denselben mit Hülfe von Aether von sehr grossen Mengen nicht krystallisirender Substanz getrennt. Da der Körper beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid Farbstoff lieferte, glaubte ich denselben für die reine Base entsprechen zu müssen, um so mehr, als ich bei einer Analyse dahin zielende Werthe erhalten hatte:

0.1871 g Substanz lieferten 0.5656 g CO_2 entspr. 0.15425 g C = 82.65 pCt. C.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1236. In diesen Berichten XI, 840 gedachte ich auch der Reaction, welche sich zwischen Benzalchlorid und Dimethylanilin abspielt. Als Nebenprodukt derselben beobachtete ich das Auftreten einer grünen Farbe, hob aber diese Erscheinung nicht besonders hervor, sondern bemerkte am Schlusse des Aufsatzes „in den andern Fällen entstehen mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeiten". Sowohl den HH. Fischer als auch Hrn. Döbner scheint diese Stelle entgangen zu sein.

0.1871 g Substanz lieferten 0.1175 g H_2O entspr. 0.01305 g H = 6.98 pCt. H.

Berechnet für $C_{19}H_{18}N_2$: C = 83.21 pCt. H = 6.57 pCt.

Nachdem ich jetzt die Verschiedenheit der beiden Körper mit Sicherheit dargethan zu haben glaube, möchte ich eine Vermuthung über deren Natur äussern. Der letzterwähnte Körper entstand nur einmal und auch da nur in kleinen Mengen. Bei der Reaction zwischen Benzalchlorid und Anilin wird Salzsäure gebildet.

Man weiss, dass Hydrazobenzol durch Säuren leicht in Benzidin umgewandelt wird.

Ein solcher Vorgang kann auch bei der von mir beschriebenen Reaction eine Rolle spielen. Aus Benzalchlorid und Anilin sollte zunächst der Körper

$$C_6H_5CH\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix} \text{ entstehen.}$$

Die grossen Mengen Salzsäure, welche bei der Reaction erzeugt werden, fordern ein Gegengewicht. Dieses wird hervorgerufen, indem die Amidogruppen in bekannter Weise in die mit stärker basischen Eigenschaften ausgestatteten Phenylenamidogruppen umgewandelt werden. Als Reactionsprodukt tritt also die wirkliche Base

$$C_6H_5CH\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$$

auf. Auch die beobachteten Schmelzpunkte sprechen für die Richtigkeit dieser Ansicht.

Braunschweig, 12. Mai 1879.

238. E. v. Sommaruga: Ueber die Wirkung des Ammoniaks auf Chinone.

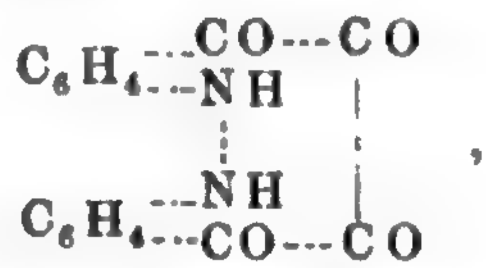
(Eingegangen am 15. Mai.)

Die bisherigen Ergebnisse meiner Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin stehen mit der Formel dieses Körpers, wie dieselbe sich aus der von Shadwell und Claisen bekannt gemachten, schönen Synthese des Isatins[1]) ergiebt, insoweit es sich um die von mir als Diamidoisatin und Imidoisatin bezeichneten Substanzen handelt, in sehr einfachem Zusammenhange.

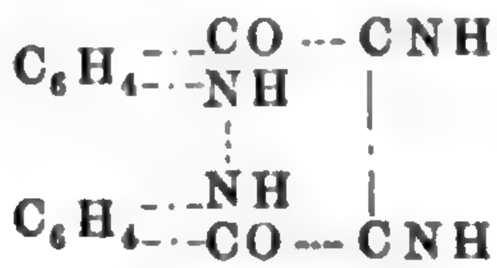
Wird die Formel des Isatins zu $C_{16}H_{10}N_2O_4$ angenommen, somit die aus der Synthese sich ergebende verdoppelt — die Gründe hierfür habe ich schon bei andern Gelegenheiten erörtert, und hoffe

[1]) Diese Berichte XII, 350.

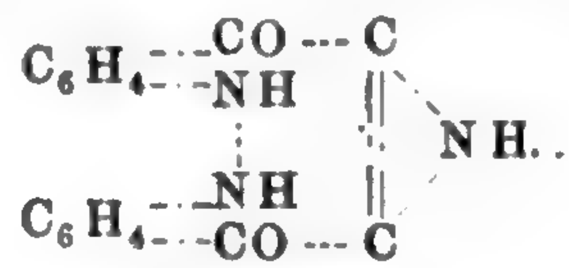
auch, bald noch neue Beweisgründe hierfür zu liefern — so ist das Isatin wohl



und demgemäss erhalten die beiden genannten Derivate desselben folgende Formeln:



Diamidoisatin



Imidoisatin

Der ersteren Verbindung gebührt der ihr von mir beigelegte Name nicht mehr, sondern sie ist unzweifelhaft, wie dies auch die vorstehende Formel ausdrückt, als Diimidoisatin zu betrachten. Die Erfolglosigkeit meiner Bemühungen, aus dieser Verbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure zum Isatin zurück zu gelangen, findet auch hierdurch die einfachste Erklärung, da ja secundäre Amine mit salpetriger Säure nicht Hydroxyl-, sondern Nitrosoprodukte liefern, und als ein Hydroxylprodukt hatte ich geglaubt, das Isatin ansehen zu müssen.

Für den interessantesten Körper, den ich durch Ammoniak aus Isatin erhalten, und dem ich bei der empirischen Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3$ den Namen Oxydiimidodiamidoisatin beigelegt habe, will ich zunächst noch keine rationelle, der Isatinsynthese angepasste Formel aufstellen, da hierfür mancherlei Versuche, die im Gange sind, abzuwarten sind.

Die gerade beim Isatin so erfolgreichen Versuche über die Wirkung des Ammoniaks auf Körper von Chinonnatur haben es mir nun angezeigt erscheinen lassen, bei unzweifelhaften Chinonen die Wirkung des Ammoniaks zu studiren, um aus den bei einfacheren Verbindungen, als das Isatin ist, erhaltenen Derivaten für die Erklärung der Vorgänge beim Isatin selbst Anhaltspunkte zu gewinnen.

Bei einer Reihe von Versuchen, die in dieser Richtung theils schon angestellt, theils in Vorbereitung sind, hat es sich als nothwendig erwiesen, die mit dem Namen Chinone bezeichneten Körper in drei Gruppen zu sondern.

Die erste derselben, die eigentlichen Chinone, enthält zwei Sauerstoffatome an zwei mit nur je einer freien Valenz begabten Kohlenstoffatomen gebunden, und müssen jene daher wohl als untereinander gebunden angesehen werden. Diese Chinone enthalten zweifellos die

von Graebe für Chinone im allgemeinen angenommene, zweiwerthige Gruppe O_2. Hierher gehören das gewöhnliche Chinon und das Naphtochinon.

Die zweite Gruppe enthält die beiden Sauerstoffatome an zwei Kohlenstoffatome so gebunden, dass entweder die Sauerstoffatome noch unter einander mit einer Valenz verknüpft sein können oder auch nicht. Die Formulirung dieser beiden Bindungsmöglichkeiten wird durch die Schemata

$$\begin{array}{l} \cdots CO\diagdown \\ \;\;\vdots \qquad \rangle \\ \cdots CO\diagup \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \cdots CO \\ \;\;\vdots \\ \cdots CO \end{array}$$

klar gemacht. Im ersteren Falle würde diese Gruppe von Chinonen keine Verschiedenheit der Structur gegenüber der der eigentlichen Chinone aufweisen, sondern wäre mit der letztern zu vereinigen; im zweiten Falle sind die hierher gehörigen Chinone als Diketone aufzufassen, wofür auch ihre Verbindungsfähigkeit mit sauren Sulfiten spricht. Hierher gehören das Phenanthrenchinon, Chrysenchinon, vielleicht auch das Pyrenchinon, und hierher glaube ich auch das Isatin zählen zu müssen.

Die dritte Gruppe von Chinonen besitzt die zwei Sauerstoffatome an zwei Kohlenstoffatome gebunden, die jedes mit zwei, zumeist gleichartigen Resten von Benzol verbunden sind, wodurch diesen Kohlenstoffatomen noch zwei Valenzen übrig bleiben. Bei diesen Chinonen sind somit ebenfalls zwei Bindungsmöglichkeiten der Sauerstoffatome vorhanden, nämlich

$$\begin{array}{l} \cdots C = O \\ \;\;\, \vert \\ \;\;\, \vert \\ \cdots C = O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} \cdots C \cdots O \cdots \\ \;\;\, \vdots \quad\;\; \vdots \\ \cdots C \cdots O \cdots \end{array} \;;$$

ein Chinon dieser Art ist das Anthrachinon.

Es stand nun zu erwarten, dass die verchiedenen Bindungsweisen der Sauerstoffatome in den Chinonen einen verschieden gearteten Austausch derselben gegen Ammoniakreste bedingen werden, und aus diesem Grunde habe ich die Wirkung des Ammoniaks auf Chinone schon seit längerer Zeit zu studiren begonnen.

Ueber das Benzolchinon liegt nur eine alte Angabe von Wosknesensky [1]) vor, der ein Sauerstoffatom gegen eine Imidgruppe austreten sah, wesshalb der Verbindung nicht die von Woskresensky gewählte Bezeichnung Chinonamid sondern die eines Chinonimides zukommt. Beim Naphtochinon sind, meines Wissens wenigstens, derartige Versuche nicht gemacht worden. Ueber die Wirkung von

---

[1]) Journ. pr. Chem. 34, 251.

Ammoniak auf Phenanthrenchinon wurden jüngst von Anschütz und Schultz[1]) Mittheilungen gemacht; die Resultate dieser Chemiker stimmen jedoch mit den von mir schon vor einiger Zeit erhaltenen nicht ganz überein. Ich arbeite ebenfalls unter Druck, indem die Röhren mit je 5 g Chinon und ca. 50 ccm absolutem Alkohol beschickt, und der Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit trocknem Ammoniakgas gesättigt wurde; das Erhitzen erfolgte durch 30—36 Stunden auf 100°. Die von mir erhaltenen Reactionsprodukte sind folgende. Eine kleine Menge eines gelbbraun gefärbten, harzigen Körpers, der im kalten Alkohol zumeist ungelöst war; ferner in der alkoholischen Lösung zwei krystallisirbare Körper, die durch ihr ungleiches Verhalten gegen verdünnte Säure trennbar sind. Der eine geht, nachdem das Ammoniak und die Hauptmenge des Alkohols durch Abdestilliren entfernt sind und mit einem Ueberschuss von Wasser versetzt ist, bei dem Aufkochen mit etwas Salzsäure aus der flockigen Ausscheidung des Gemenges beider Körper in die Lösung, und scheidet sich aus dem Filtrate in langen, orangerothen Nadeln aus; er ist das Hydrochlorat einer basischen Verbindung. Der zweite bildet den Rückstand von der Auskochung mit verdünnter Säure, löst sich in Alkohol in der Wärme und Kälte fast gleich leicht und krystallisirt allmälig beim Verdunsten des Alkohols in farblosen, kurzen Nadeln heraus. Die grünen und braunen Körper, die beide von Anschütz und Schultz erhalten wurden, habe ich bisher nicht beobachten können.

Da ich unabhängig von Anschütz und Schultz die Reaction des Ammoniaks auf Phenanthrenchinon begonnen habe, unsere Resultate auch bisher nicht die gleichen sind, so werde ich die Arbeit ruhig fortsetzen, und möchte mir insbesondere auch bei dieser Gelegenheit, die anderen genannten Chinone in der angedeuteten Richtung zu verfolgen, vorbehalten.

Auch bezüglich der Wirkung des Ammoniaks auf Reductionsprodukte der Chinone habe ich schon eine Anzahl von Versuchen angestellt. Das Reductionsprodukt des Isatins, das mich begreiflicher Weise zunächst interessiren musste, das Dioxyindol hat sich ebenfalls als sehr reactionsfähig erwiesen, und habe ich bisher bestimmt zwei farblose, krystallisirte Substanzen, sowie einen sehr schönen, krystallisirten, rothen Farbstoff isoliren können. Den letzteren muss ich als identisch mit dem Farbstoffe betrachten, den ich in minimaler Menge bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isatin sich bilden sah.

Wiener Universitätslaboratorium, 13. Mai 1879.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 51. Das betreffende Heft ist mir erst in den letzten Tagen zugekommen.

239. W. Koenigs: Oxydation des Cinchoninchinolins mittelst Kaliumpermanganat.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 16. Mai.)

Die Hypothese Körner's über die Constitution des Chinolins hat durch die vor Kurzem ausgeführten Synthesen des Chinolins aus Hydrocarbostyril [1]) und aus Allylanilin [2]), welche demnächst ausführlicher mitgetheilt werden sollen, an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Ich bin seit einiger Zeit mit Versuchen beschäftigt, den Benzolring des Chinolins durch Oxydation dieser Base oder des Amidochinolins [3]) zu sprengen, in der Absicht, auf diesem Wege zu einer Phtalsäure des Pyridins, einer Pyridendicarbonsäure zu gelangen. Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Mittheilung von Hoogewerff und van Dorp [4]), welche durch Oxydation des Steinkohlentheerchinolins (Leucolins) mittelst übermangansauren Kalis eine Dicarbopyridensäure erhalten haben und nun auch das Cinchoninchinolin derselben Reaction unterwerfen wollen, veranlasst mich schon jetzt die von mir in letzterer Beziehung erhaltenen Resultate mitzutheilen, wenn dieselben auch noch keineswegs abgeschlossen sind.

Nach einer kurzen Andeutung im Dictionnaire von Wurtz und einer ebenso kurzen Notiz in den *Bulletins de la société chimique de Paris 1872, Bd. 18, S. 257* hat Dewar durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Chinolin Chinolinmonocarbonsäure, deren Kalisalz beim Erhitzen mit Kalk Pyrrol und andere Basen geben soll, und dann noch eine zweite, krystallisirte, nicht genauer untersuchte Säure erhalten. Ausführlicheres habe ich hierüber nicht finden können.

Ich habe Chinolin mit einer Lösung von 7—8 Theilen Kaliumpermanganat in etwa 500 Theilen Wasser bei 40—50° oxydirt, schliesslich zur besseren Abscheidung des Manganoxydhydrats gekocht, das Filtrat eingeengt, mit Salpetersäure neutralisirt, mit salpetersaurem Blei gefällt, den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat mit Barytwasser neutralisirt und heiss filtrirt von einem noch nicht genauer untersuchten, schwer löslichen Barytsalz. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zersetzt und eingeengt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle weiss erhalten wurden.

[1]) Baeyer, diese Berichte XII, 460.
[2]) Koenigs, diese Berichte XII, 453.
[3]) Koenigs, diese Berichte XII, 448.
[4]) Diese Berichte XII, 747. Dieselben Forscher haben ebenso wie Ramsay und Dobbie vor Kurzem durch Oxydation der Chinaalkaloide mit Kaliumpermanganat verschiedene Carbonsäuren des Pyridins erhalten.

Die Analysen der ersten Darstellung der Säure und ihres neutralen Silbersalzes ergaben Zahlen, welche auf ein Gemenge von Pyridinmono- und -dicarbonsäure stimmen. Bei Analyse einer Säure, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren einer grösseren Menge erhalten worden war, wurde bessere Uebereinstimmung mit der Formel der Dicarbopyridensäure gefunden. Beim Erhitzen der Säure mit Natronkalk wurde deutlich der Geruch der Pyridinbasen wahrgenommen. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenvitriollösung die röthlichgelbe Farbe einer Lösung von saurem, chromsauren Kali. Die Säure schmilzt unter Kohlensäureentwickelung, und es sublimirt eine neue Säure, welche die Reaction mit Eisenvitriol nicht mehr zeigt. Die Dicarbopyridensäure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, in heissem leichter. Essigsaures Kupfer fällt aus der wässerigen Lösung der Säure lichtblaue, schwer lösliche Flocken, salpetersaures Silber giebt einen flockigen, gelatinösen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim langsamen Erkalten krystallinisch abscheidet. In der Lösung des Barytsalzes bewirkt salpetersaures Silber eine gallertige Fällung, welche beim Erwärmen dichter wird und schwer löslich ist.

München, 14. Mai 1879.

---

240. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss des Piperidins und Pyridins.

(Aus d. Berliner Univ.-Lab. CCCXCVI: vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Piperidin.

Die Constitution der merkwürdigen, von Cahours aus dem Piperin dargestellten Base, des Piperidins, ist trotz zahlreicher Untersuchungen, welche sich mit diesem Körper beschäftigt haben, noch keineswegs befriedigend aufgeklärt. Man ist in der That nicht über die schon von Cahours festgestellte Thatsache hinausgekommen, dass das Piperidin eine secundäre Base ist:

$$C_5H_{11}N = \left.\begin{matrix}(C_5H_{10})'' \\ H\end{matrix}\right\} N.$$

Die näheren Bestandtheile der Gruppe C_5H_{10} sind noch unermittelt. Der Gedanke lag nahe, dass man es mit einer Association der Crotonyl- und Methylgruppe oder der Allyl- und Aethylgruppe

$$C_4H_7 + CH_3 = C_3H_5 + C_2H_5 = C_5H_{10}$$

zu thun haben könnte, und die Leichtigkeit, mit welcher sich die Alkoholgruppen aus den Aminen der aliphatischen Reihe durch Salzsäure in der Form von Chloriden auslösen lassen, gab mir für einen Augenblick Hoffnung, dass sich die Frage auf dem angedeuteten Wege werde zur Entscheidung bringen lassen. Diese Hoffnung ist indessen nicht

in Erfüllung gegangen. Piperidin kann mit der stärksten Chlorwasserstoffsäure tagelang in geschlossenen Röhren auf nahezu 300° erhitzt werden, ohne dass sich die geringste Zersetzung bemerkbar macht. Schliesslich erscheinen zwar schöne weisse Würfel in der Röhre, allein sie erweisen sich als Kochsalz, von der Einwirkung der Salzsäure auf das Glas herrührend.

Mehrfache zur Lösung der vorliegenden Frage in anderer Richtung unternommene Versuche haben kein besseres Schicksal gehabt. Sie sind gleichwohl Veranlassung zu einigen Beobachtungen geworden, welche der Aufzeichnung werth erscheinen.

Einwirkung des Broms auf das Piperidin. Giesst man Brom in eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Piperidin, so scheidet sich eine tiefrothe Flüssigkeit aus, welche sich auf dem Boden des Gefässes ansammelt und in der Kälte zu derben Krystallen erstarrt. Diese stellen ein ephemeres Additionsproduct dar, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt. An der Luft verdampft das Brom langsam, indem salzsaures Piperidin zurückbleibt. Durch Kochen erfolgt die Zerlegung augenblicklich.

Schliesst man das Additionsproduct mit Wasser in eine Röhre ein, welche mehrere Stunden lang auf 200—220° erhitzt wird, so entweichen beim Oeffnen der erkalteten Röhre Ströme von Bromwasserstoff, und in der Flüssigkeit sind einige Oeltröpfchen suspendirt, welche bei der Destillation derselben neben Wasser und Bromwasserstoffsäure übergehen. Sie sind schwerer wie Wasser, enthalten Brom und liefern bei der Behandlung mit Anilin und alkoholischem Kalihydrat reichliche Mengen von Isocyanphenyl. Man wird also wohl nicht fehlgehen, wenn man diese Substanz, welche nicht in hinreichender Menge für eine Analyse erhalten wurde, als Bromoform anspricht. Der Rückstand der Destillation wird von Wasser nicht getrübt, wohl aber scheidet Alkali aus demselben ein Oel ab, welches vorzugsweise aus Piperidin besteht, aber auch andere Basen, obwohl in nicht erheblicher Menge, enthält.

Um die aus dem Piperidin entstehenden Basen in grösserer Menge zu erhalten, wurde eine concentrirte Lösung von salzsaurem Piperidin mit einem grossen Ueberschuss von Brom, etwa 7 g Brom auf 1 g Piperidin, in geschlossener Röhre erhitzt. Die Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure ist in diesem Falle so gross, dass die Röhren nicht immer den Druck aushalten; gewöhnlich aber wird beim Oeffnen derselben trotz aller Vorsicht ein Theil des Reactionsproductes herausgeschleudert. Es ist deshalb empfehlenswerth, zunächst nur einen Theil des Broms anzuwenden, die Röhre, sobald das Brom verschwunden ist, zu öffnen und alsdann den Inhalt derselben nach Entfernung der Bromwasserstoffsäure mit einem zweiten Theile des Broms in einer zweiten Röhre weiter zu digeriren und diese Operation fort-

zusetzen, bis die ganze Menge des Broms verbraucht ist. Auch in diesem Processe entstehen kleine Mengen von Bromoform; ausserdem werden durch Wasserzusatz reichliche Mengen einer krystallinischen Materie ausgeschieden, welche durch Waschen mit kaltem Wasser von Bromwasserstoffsäure befreit und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher Wasser den krystallinischen Körper ausgeschieden hat, durch Abdampfen concentrirt und mit Alkali versetzt, so scheidet sich ein Oel aus, welches theilweise krystallinisch erstarrt. Dieses Oel besteht aus verschiedenen, offenbar bromirten Basen, welche indessen noch nicht näher untersucht worden sind.

Dagegen ist der in glänzenden Schuppen krystallisirende Körper einer sorgfältigen Prüfung unterworfen worden. Die Krystalle sind, wie bereits bemerkt, in heissem Wasser spärlich löslich, in kaltem fast unlöslich. In Alkohol sind sie etwas löslicher, in Aether lösen sie sich kaum. Aus der Alkohollösung scheiden sie sich beim Erkalten in vierseitigen Sternen aus. Die Krystalle lösen sich aber leicht in concentrirter Salzsäure; sie lösen sich auch in Ammoniak und ausserordentlich leicht in Natronlauge. Aus beiden letzteren Lösungen werden sie auf Zusatz von verdünnten Säuren wieder gefällt. Die Krystalle sind nicht schmelzbar; bei hoher Temperatur werden sie unter Bildung eines Sublimats und Zurücklassung von Kohle zersetzt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Krystalle geben Zahlen, welche zu der Formel

$$C_5\,H_3\,Br_2\,NO$$

führen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Theorie		Versuch					
C_5	60	23.72	24.06	23.79	—	—	—	—
H_3	3	1.18	1.33	1.26	—	—	—	—
Br_2	160	63.24	—	—	63.45	63.59	—	—
N	14	5.54	—	—	—	—	5.7	5.69
O	16	6.32	—	—	—	—	—	—
	253	100.00.						

Platinsalz. Die gegebene Formel findet in der Analyse eines Platinsalzes willkommene Bestätigung. Löst man die Krystalle in kalter concentrirter Salzsäure und fügt eine starke Platinlösung zu, so schiessen prachtvolle lange Nadeln eines Platinsalzes an, welche mit concentrirter Salzsäure gewaschen und bei 110—115° getrocknet werden können. Auf Zusatz von Wasser werden sie augenblicklich zersetzt, indem sie, ohne ihre Form zu ändern, in die weissen Krystalle der ursprünglichen Substanz übergehen. Ein Platinsalz von der Formel

$$2\,[C_5\,H_3\,Br_2\,NO,\,HCl]\,Pt\,Cl_4$$

enthält 21.49 pCt. Platin. Die Analyse ergab 21.10 pCt.

Silbersalz. Charakteristischer sind die Zahlen, welche bei der Analyse eines Silbersalzes erhalten wurden. Löst man das krystallinische Bromderivat in verdünntem Ammoniak und versetzt diese Lösung mit Silbernitrat, so entsteht eine sehr schwerlösliche krystallinische Fällung, welche nur mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet zu werden braucht. Die Analyse führte zu der Formel

$$C_5\,H_2\,Ag\,Br_2\,NO,$$

deren Werthe ich mit den Versuchszahlen zusammenstelle.

	Theorie		Versuch				
C_5	60	16.67	16.57	16.93	—	—	—
H_2	2	0.56	0.99	0.77	—	—	—
Ag	108	30.00	—	—	30.73	30.21	29,64
Br_2	160	44.44	—	—	—	—	—
N	14	3.89	—	—	—	—	—
O	16	4.44	—	—	—	—	—
	360	100.00.					

Methylverbindung. Die Bildung des Silbersalzes und die Löslichkeit der ursprünglichen Verbindung in Alkalien gab Veranlassung, die Darstellung einer Methylverbindung zu versuchen. Digerirt man eine Mischung der weissen Krystalle mit der aus der Zusammensetzung des Silbersalzes berechneten Menge Natriumhydrat mit einem Ueberschuss von in Methylalkohol gelöstem Jodmethyl in geschlossener Röhre 3—4 Stunden lang im Wasserbade, so fällt auf Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Reactionsproduct eine in schönen langen weissen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Sie besitzt einen constanten Schmelzpunkt von 192—193°.

Die Analyse zeigte, dass hier in der That die von der Theorie angedeutete Verbindung

$$C_6\,H_5\,Br_2\,NO = C_5\,H_2(CH_3)Br_2\,NO$$

vorlag.

	Theorie		Versuch	
C_6	72	26.96	27.12	26.79
H_5	5	1.88	2.41	2.02
Br_2	160	59.93	—	—
N	14	5.24	—	—
O	16	5.99	—	—
	267	100.00.		

Auch die Methylverbindung löst sich in Salzsäure auf und liefert mit Platinchlorid ein in kreuz- und sternförmig vereinigten rhombischen Blättchen krystallisirendes Platinsalz, welches von dem Platinsalze der ursprünglichen Verbindung wesentlich verschieden ist, auch durch Wasser nicht mehr zersetzt wird. In Ammoniak und Natronlauge löst sich die Methylverbindung nicht mehr auf.

Das Verhalten des ursprünglichen durch die Einwirkung des Broms auf das Piperidin entstandenen Körpers zu den Alkalien, die Bildung der Silber- und Methylverbindung deuten auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in demselben hin. Denkt man sich nun rückwärts die beiden Bromatome und die Hydroxylgruppe in dem Product der Einwirkung des Broms auf das Piperidin wieder durch Wasserstoff ersetzt, so gelangt man zu der Formel des Pyridins, und es könnten die drei beschriebenen Verbindungen als Abkömmlinge dieser Base aufgefasst werden.

Pyridin	C_5H_5N
Piperidinderivat . . .	$C_5H_2Br_2(OH)N$
Silberverbindung . .	$C_5H_2Br_2(OAg)N$
Methylverbindung . .	$C_5H_2Br_2(OCH_3)N$.

Es war nicht undenkbar, dass die erste Einwirkung des Broms auf das Piperidin in einer einfachen Wasserstoffabspaltung bestehe, und dass sich in erster Linie Pyridin erzeuge, in welches dann in einer zweiten Phase des Processes einerseits Brom, andererseits die Hydroxylgruppe wasserstoffersetzend einträten. Unter den basischen Producten, welche sich, wie bereits bemerkt, neben der krystallinischen Oxybrombase bilden, hat sich indessen das Pyridin nicht auffinden lassen. Auch hat der Versuch, die Oxybrombase durch die Einwirkung von Brom auf eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Pyridin zu erhalten, bisher zu keinem Ergebnisse geführt, so dass für die in den oben gegebenen Formeln angedeutete Beziehung eine thatsächliche Begründung bislang nicht erbracht werden kann.

II. Pyridin.

Lässt man zu einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Pyridin tropfenweise Brom fliessen, so scheidet sich alsbald ein orangegelber, krystallinischer Körper aus, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Beständigkeit zeigt, sich aber schon bei gelindem Erwärmen in Brom und Pyridin spaltet. Die Verbindung ist nicht analysirt worden, allein die Beobachtung, dass bei ihrer Bildung 1 Mol. Pyridin (79) 1 Mol. Brom (2×80), also 1 Gew.-Th. Pyridin ungefähr 2 Gew.-Th. Brom aufnimmt, lässt wohl mit einiger Sicherheit erschliessen, dass hier ein Additionsproduct von der Formel

$$C_5H_5NBr_2$$

vorliegt. Erhitzt man diese Verbindung in geschlossener Röhre einige Stunden lang auf 200°, so entsteht unter reichlicher Bromwasserstoffentwickelung ein krystallinisches Substitutionsproduct. Dasselbe erhält man in reichlicherer Menge, wenn man chlorwasserstoffsaures Pyridin mit Brom (1 Mol. Pyridinsalz und 2 Mol. Brom) mit einander erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Bromwasserstoff in Strömen aus der gewöhnlich noch etwas freies Brom enthaltenden und bereits

Krystalle absetzenden Flüssigkeit. Leitet man nun einen Strom von Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht zunächst das Brom und etwas Bromoform (durch die Isocyanphenylreaction nachweisbar) über, dann aber verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen ein Oel, welches schon in dem Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle erweisen sich durch ihren constanten Schmelzpunkt von 109—110° alsbald als eine reine chemische Verbindung. Der Analyse unterworfen, ergab der im luftleeren Raume getrocknete Körper Zahlen, welche ihn unzweifelhaft als Dibrompyridin,

$$C_5H_3Br_2N,$$

erkennen liessen. Es wurden nämlich folgende Werthe erhalten, welche ich den berechneten gegenüberstelle.

	Theorie		Versuch	
C_5	60	25.32	25.51	—
H_3	3	1.26	1.48	—
Br_2	160	67.51	—	67.35
N	14	5.91	—	—
	237	100.00.		

Die Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Anilins ergab 119; die Theorie verlangt 118.5.

Das Dibrompyridin besitzt noch, obwohl in schwachem Grade, basische Eigenschaften. Es löst sich in concentrirter Salzsäure; die Lösung wird aber durch Wasser gefällt, wie sich denn ja auch die Base durch Wasserdampf aus stark saurer Lösung austreiben lässt. Es ist daher auch nicht leicht, ein gut charakterisirtes, salzsaures Salz zu erhalten, dagegen giebt die concentrirte Lösung desselben ein bei schneller Bildung in büschelförmigen Aggregaten, bei langsamer in prachtvollen, grossen, rhombischen Tafeln krystallisirendes Platinsalz, welches der Platinverbindung des Triäthylamins täuschend ähnlich sieht. Um Zersetzung zu vermeiden, muss es mit concentrirter Salzsäure gewaschen werden. Die Formel des Platinsalzes ist

$$2\,[C_5H_3Br_2N,\ HCl]\,PtCl_4.$$

	Theorie	Versuch	
Platin	22.32	22.26	22.22.

Die Eigenschaften des Dibrompyridins anlangend, mag noch angeführt werden, dass es einen schwachen, aber eigenthümlichen und nicht unangenehmen Geruch besitzt, dass dasselbe schon bei 100° anfängt zu sublimiren, dass es in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser, obwohl schwierig, auflöst. In siedendem Alkohol ist es etwas löslicher, dagegen nur wenig löslich in kaltem Alkohol. In Aether löst es sich ausserordentlich leicht. Sublimirt krystallisirt das Dibrompyridin in Nadeln, ebenso aus Aether. Aus einer heissen Alkohollösung setzt es sich beim langsamen Erkalten oft in zolllangen Bändern ab. Das Dibrompyridin zeigt den Agentien gegen-

über dieselbe Widerstandskraft, welche dem normalen Pyridin eigen ist. Durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge wird es nicht angegriffen, ebensowenig durch tagelanges Erhitzen mit Barytwasser bei 100° in geschlossenem Rohr. Mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak kann es tagelang auf 200° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, aber auf Zusatz von Wasser, und vollständiger von Alkali, scheidet es sich unverändert wieder ab. Eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat ist ohne allen Einfluss. Auch von siedender, rauchender Salpetersäure wird es nicht verändert. Durch Reductionsmittel, zumal durch Natriumamalgam, scheint Pyridin zurückgebildet zu werden; wenigstens tritt bei deren Einwirkung der sehr eigenthümliche Geruch des Pyridins auf.

Versetzt man, nachdem das Dibrompyridin aus der sauren Lösung, in welcher es entstanden war, durch Wasserdampf übergetrieben worden ist, die rückständige Flüssigkeit mit Alkali, so geht, wenn von Neuem Wasserdampf eingeleitet wird, ein stark nach Pyridin riechendes Oel über, das sich aber von letzterem schon durch seine geringe Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Es wurde nicht in hinreichender Menge gewonnen, um daraus eine reine Verbindung darzustellen. Allem Anschein nach ist aber darin ein Monobrompyridin, welches in der Nähe von 170° siedet, enthalten. Löst man das Oel in Salzsäure, so fällt auf Zusatz von Wasser noch etwas Dibrompyridin aus, und in dem Filtrat entsteht durch Hinzufügen einer Lösung von Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, welches schwerer löslich ist, als die Salze sowohl des Pyridins als auch des Dibrompyridins. Die Platinbestimmung spricht für ein Monobrompyridinplatinsalz von der Formel

$$2\,[C_5H_4BrN,\ HCl]\,PtCl_4.$$

	Theorie	Versuch	
Platin	27.10	27.23	27.42.

Den HH. Dr. Georg Körner und Dr. Carl Schotten bin ich für ihre werthvolle Hülfe bei Anstellung der beschriebenen Versuche zu bestem Danke verpflichtet.

241. A. W. Hofmann: Ueber Angelylsenföl.

[Aus dem Berl. Univ.-Lab. CCCXCVII.]

Gelegentlich einer Zusammenstellung meiner Arbeiten über die Senföle finde ich einige noch unveröffentlichte Notizen über das Angelylsenföl, dessen Existenz ich der Gesellschaft[1]) schon früher kurz angezeigt habe.

[1]) Hofmann, diese Berichte VII, 514.

Die Darstellung des Angelylsenföls wurde ähnlich bewerkstelligt wie die des Crotonylsenföls[1]). 850 g Amylenbromid, wie es im Handel vorkommt, wurden mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak digerirt; es entstand eine reichliche Menge von bromwasserstoffsauren Salzen, gleichzeitig bildete sich aber auch ein von Ammoniak nicht weiter veränderliches, in Wasser unlösliches Bromid, wahrscheinlich C_5H_9Br.

Die bromwasserstoffsauren Salze wurden alsdann mit Alkali versetzt und das in Freiheit gesetzte Gemenge sehr verschiedener Basen der Destillation unterworfen. Sie begannen schon unter 100° zu sieden, der Siedepunkt stieg schliesslich auf 300°; es waren also Monoamine und Diamine vorhanden. Da an eine Scheidung des complicirten Gemenges durch Destillation nicht zu denken war, so begnügte man sich, den flüchtigeren Theil für die Darstellung von Senföl zu verwerthen. Zu dem Ende wurde die unter 120° siedende Fraction, welche offenbar eine nicht unerhebliche Menge von Angelylamin enthalten musste, durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff auf Senföl verarbeitet. Die für das Gelingen dieser Operation einzuhaltenden Vorsichtsmaassregeln sind schon früher angegeben worden[2]). Es braucht daher hier nur noch bemerkt zu werden, dass auf diese Weise eine bei 190° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, welche alle Eigenschaften eines Senföls besitzt. Der Geruch ist allerdings nicht mehr so stechend, wie der des Allyl- oder auch des Crotonylsenföls, er tritt aber zumal beim Erwärmen noch immer höchst deutlich hervor. Unter der Voraussetzung, dass der Körper aus dem Angelylamin entstehe, musste er das dem Crotonylsenföl benachbarte höhere Homologon, die Verbindung

$$C_6H_9NS = \left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ CS \end{matrix}\right\} N$$

sein, eine Annahme, welche auch alsbald in der Analyse ihre Bestätigung fand.

	Theorie		Versuch	
C_6	72	56.69	56.17	56.29
H_9	9	7.09	7.00	7.05
N	14	11.03	—	—
S	32	25.19	—	—
	127	100.00.		

Mit concentrirtem wässerigen Ammoniak erstarrt das Angelylsenföl nach einigen Stunden zu einem schön krystallisirten Sulfoharnstoff. Bei der Digestion im geschlossenen Rohre bei 100° erfolgt die Verbindung sehr schnell. Der so gewonnene Sulfoharnstoff schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 103°.

[1]) Hofmann, diese Berichte VII, 514.
[2]) Ebendaselbst VII, 511.

Um die Zusammensetzung

$$C_6 H_9 NS + H_3 N = C_6 H_{12} N_2 S$$

durch eine Zahl festzustellen, wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Die vorstehende Formel verlangt 22.22 pCt. Schwefel, gefunden wurde 22.25 pCt.

Bei dieser Gelegenheit mag auch noch einiger Versuche über das Crotonylamin gedacht werden, die ich gleichfalls schon früher angedeutet habe [1]). Bei einer Darstellung der aus dem Butylenbromid gewonnenen Basen in etwas grösserem Maassstabe konnte das Crotonylamin durch Destillation im Zustande annähernder Reinheit gewonnen werden. Es siedet zwischen 75 und 80° und steht in seinen Eigenschaften, namentlich was die Löslichkeit in Wasser anlangt, dem Allylamin sehr nahe. Mit Platinchlorid bildet es ein prachtvolles, in gelben Schuppen krystallisirendes Platinsalz, welches in Wasser ziemlich löslich ist. Die Formel

$$2\,[C_4 H_9 N,\ H Cl]\, Pt\, Cl_4$$

wurde durch eine Platinbestimmung festgestellt.

Leider ist die Darstellung grösserer Mengen dieses interessanten Amins mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden, so dass verschiedene Versuche, für deren Anstellung seine Bereitung in Angriff genommen worden war, bisher nicht in endgültiger Weise ausgeführt werden konnten.

In der vorhergehenden kleinen Arbeit über das Piperidin, wurde bereits die Vermuthung ausgesprochen, das diese Base möglicherweise Methylcrotonylamin,

$$C_5 H_{11} N = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_4 H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

sein könne, aber gleichzeitig erwähnt, dass der Versuch, das Piperidin durch die Einwirkung der Salzsäure bei hoher Temperatur im Sinne dieser Auffassung zu spalten, zu keinem Ergebnisse geführt habe. Der Gedanke lag nahe, die Frage auch auf dem Wege der Synthese zu prüfen, und das durch die Einwirkung von Jodmethyl auf das Crotonylamin gebildete secundäre Amin mit dem Piperidin zu vergleichen.

Aber noch zu einem anderen Versuche ladet das Studium des Crotonylamins ein. Durch nochmalige Einschiebung der Crotonylgruppe in das Crotonylamin gelangt man zu einem secundären Amin, welches die Formel des Coniins besitzt,

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_7 \\ C_4 H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N = C_8 H_{15} N = \left.\begin{matrix} (C_8 H_{14})^{II} \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

---

[1]) Hofmann, diese Berichte VII, 517.

Nun weiss man, dass das Coniin in der That ein secundäres Amin ist, und dass es bei der Oxydation in Buttersäure übergeht. Unterwirft man das basische Rohproduct, welches durch die Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylenbromid entstanden ist, der fractionirten Destillation, so destillirt, nachdem das Crotonylamin übergegangen ist, bei etwa 160° ein basisches Oel über, dessen Geruch in auffallender Weise an den des Coniins erinnert. Versuche, aus diesem sehr complexen Oele, welches allem Anscheine nach erhebliche Mengen von Dicrotonylamin enthält, eine reine Verbindung zu gewinnen, sind bisher gescheitert. Die Hoffnung, auf diesem Wege Coniin darzustellen, ist gleichwohl eine zweifelhafte, da einige der Eigenschaften, welche für das Coniin charakteristisch sind, an dem fraglichen Oele nicht wahrgenommen werden konnten.

Das Studium dieser Verbindung ebenso wie die Darstellung des Methylcrotonylamins selbst soll indessen wieder aufgenommen werden, sobald mir grössere Mengen von Crotonylamin zur Verfügung stehen.

---

242. Ferd. Tiemann und C. L. Reimer: Ueber das Umbelliferon und einige seiner Derivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Bei Gelegenheit einer Untersuchung von Derivaten des Resorcylaldehyds hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lewy[1]) nachgewiesen, dass dieser Aldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein acetoxylirtes Cumarin

$$C_6H_3\begin{cases} O - - - - - - - - \\ CH = CH - CO \\ OC_2H_3O \end{cases}$$

umgewandelt wird, welches die gleiche procentische Zusammensetzung wie Acetumbelliferon hat und damit auch insofern übereinstimmt, als beide Verbindungen in Lösung blaue Fluorescenz zeigen und durch Erhitzen mit Alkalilauge schliesslich in Resorcin übergeführt werden.

Das Acetumbelliferon ist von Hlasiwetz und Kachler[2]) dargestellt worden, welche über seine Eigenschaften kaum mehr als das soeben Angeführte mitgetheilt haben.

Die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit des vorhin erwähnten Acetoxycumarins und des Acetumbelliferons konnte mithin nur durch einen genauen experimentellen Vergleich beider Verbindungen entschieden werden.

Hr. Lewy und der Eine von uns haben das synthetisch dargestellte Acetoxycumarin vorläufig als β-Acetumbelliferon bezeichnet,

---

[1]) Diese Berichte X, 2215.

[2]) Ebendaselbst IV, 550.

weil daraus bei der Einwirkung verdünnter Alkalien nicht Umbelliferon, sondern ein durchaus verschiedener Körper entstand; ein Umstand, welcher gegen die obige Identität zu sprechen schien.

Wir haben diese Untersuchung wieder aufgenommen.

Umbelliferon

$$C_9H_6O_3 = C_6H_3\begin{cases} O \text{---------------} \\ CH = CH - CO \\ OH \end{cases}.$$

Dasselbe lässt sich leicht und in beliebiger Menge durch trockne Destillation eines alkoholischen Extractes von Galbanumharz darstellen. Man erhält dabei ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Destillat, aus welchem das Umbelliferon durch Auskochen mit Wasser gewonnen wird.

Die Verbindung scheidet sich bei dem Erkalten des wässerigen Auszuges in nahezu reinem Zustande ab und ist durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser von den letzten Spuren anhaftender fremder Substanzen zu befreien. Das so dargestellte Umbelliferon bildet feine weisse Nadeln, welche sich in ca. 100 Theilen siedenden Wassers lösen, in kaltem Wasser kaum, in Aether schwer und in Alkohol leicht löslich sind. Die völlig reine Substanz schmilzt bei 223—224°, nicht, wie Zwenger[1]) angiebt, erst bei 240° und zeigt beim Erhitzen einen an Cumarin erinnernden Geruch.

Das Umbelliferon ist sehr beständig gegen Säuren; es löst sich z. B. leicht in concentrirter Schwefelsäure und kann in dieser Lösung auf über 100° erhitzt werden, ohne eine wesentliche Zersetzung zu erleiden; auf Zusatz von Wasser fällt immer die unveränderte Substanz wieder aus. Die Auflösung des Umbelliferons in Schwefelsäure zeigt im hohen Grade blaue Fluorescenz.

Wenn nun einerseits die grosse Beständigkeit des Umbelliferons Säuren gegenüber bemerkenswerth ist, so verdient andererseits die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung durch Alkalien hervorgehoben zu werden.

Umbelliferon wird von kalter Alkalilauge leicht aufgenommen, aber aus dieser Lösung durch Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure u. s. f. nur dann unverändert gefällt, wenn man eine Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet und das Alkali nur kurze Zeit einwirken lässt. Wenn man dagegen die Flüssigkeit einige Minuten auf 60—70° erwärmt, so entsteht beim Durchleiten von Kohlensäure kein Niederschlag mehr, und nach Zusatz von Salzsäure scheiden sich derbe Krystalle eines Körpers ab, welcher in Wasser löslicher als das Umbelliferon ist und bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmilzt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXV, 16.

Das Umbelliferon hat die Elemente von einem Molecül Wasser addirt und ist dadurch in eine Verbindung umgewandelt worden, welche in demselben Verhältniss zum Umbelliferon, wie die Orthocumarsäure zum Cumarin steht. Wir schagen vor, die neue sich vom Umbelliferon ableitende Säure Umbellsäure zu nennen, weil diese Bezeichnung nach demselben Princip, wie die des entsprechenden Derivates des Cumarins gebildet ist. Allerdings ist der Name Umbellsäure von Hlasiwetz und Grabowski[1]) bereits an eine um zwei Atome Wasserstoff reichere Säure vergeben worden, welche sie bei der Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Umbelliferon erhalten haben; wir glauben hiervon absehen zu können, weil die von den genannten Forschern beschriebene Verbindung sich bei der von uns weiter geführten Untersuchung als ein Gemenge unserer Umbellsäure mit der wasserstoffreicheren Säure herausgestellt hat, und nennen die letztere Hydroumbellsäure, um die Analogie in der Nomenclatur der einander entsprechenden Derivate des Cumarins und Umbelliferons vollständig zu wahren.

Es ist nicht ganz leicht, von der obigen Umbellsäure, welche durch überschüssiges Alkali sofort weiter zersetzt wird, grössere Mengen in reinem Zustande zu gewinnen; die mit der Verbindung angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen; die Beschreibung der Säure soll daher einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Acetumbelliferon.

$$C_{11}H_8O_4 = C_6H_3\begin{cases} O \cdots\cdots\cdots\cdots \\ CH=CH-CO \\ O(C_2H_3O). \end{cases}$$

Das Umbelliferon geht bei dem Erhitzen mit Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid unschwer in sein Acetderivat über, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol von Spuren gleichzeitig gebildeter, harzartiger Producte getrennt werden kann. Das reine Acetumbelliferon ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer selbst in heissem Wasser, schmilzt genau bei 140^0 und verhält sich in jeder Beziehung, wie die von Lewy und dem Einen von uns aus dem Resorcylaldehyd bereitete Verbindung. Die Identität beider Körper ist somit erwiesen und das Umbelliferon als ein sich vom Resorcin ableitendes Oxycumarin charakterisirt.

Die leichte Zersetzbarkeit des Umbelliferons durch alkalische Agentien erklärt, wesshalb Lewy und der Eine von uns diese Verbindung nicht durch Erhitzen ihres Acetylderivats mit Alkalilauge erhalten haben. Es entsteht dabei, wie wir uns nunmehr durch mit grösseren Mengen Acetumbelliferon angestellte Versuche überzeugt haben, aller-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 102.

dings zunächst Umbelliferon; dasselbe wird aber alsbald in Umbellsäure übergeführt, resp. weiter zersetzt.

Aus dem synthetisch dargestellten, sowie aus dem aus Umbelliferon bereiteten Acetumbelliferon wurden bei der Einwirkung von Alkalien genau dieselben Zersetzungsproducte erhalten.

Methylumbelliferon.

$$C_{10}H_8O_3 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O\text{-----------}\rceil \\ CH{=}CH\text{---}CO\rfloor \\ OCH_3. \end{array}\right.$$

Das Cumarin und Umbelliferon, obschon nahe mit einander verwandt, verhalten sich, wie aus der vorstehenden Schilderung erhellt, doch wesentlich verschieden von einander. Während Cumarin erst durch lang andauerndes Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Orthocumarsäure übergeführt wird, bewirkt bereits verdünnte Kalilauge die analoge Umwandlung des Umbelliferons, und die dabei entstehende Umbellsäure, d. i. eine Dioxyzimmtsäure, wird durch Alkali so schnell unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette zu Resorcin weiter zersetzt, dass man es in dieser Substanz mit einer ätherartigen Verbindung zu thun zu haben glaubt, in welcher die sich von einander leicht trennenden kohlenstoffhaltigen Atomcomplexe durch Sauerstoff mit einander verbunden sind. Das Cumarin ist das innere Anhydrid der Orthoxyzimmtsäure; die in jeder Beziehung analoge Bildungsweise des Cumarins und Acetumbelliferons aus Salicylaldehyd und Resorcylaldehyd schliessen die Annahme einer von einander abweichenden Constitution beider Verbindungen und damit die Möglichkeit aus, dass die zuletzt erwähnte Vermuthung eine zutreffende sei. Das verschiedene Verhalten von Umbelliferon und Cumarin kann demnach nur durch das Phenolhydroxyl, welches im ersteren vorhanden ist, im letzteren aber fehlt, bedingt sein.

Es ist nun eine in neuerer Zeit sehr häufig gemachte Beobachtung, dass Phenole oder Reste aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche ein Phenolhydroxyl enthalten, im Allgemeinen das Verhalten eines aromatischen Kohlenwasserstoffs resp. eines nicht modificirten aromatischen Kohlenwasserstoffrestes wieder annehmen, wenn man den Wasserstoff des Phenolhydroxyls gegen Methyl vertauscht.

Man durfte danach auch erwarten, dass das Methylderivat des Umbelliferons:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l} O\text{-----------}\rceil \\ CH{=}CH\text{---}CO\rfloor \\ OCH_3 \end{array}\right.$$

sich dem Cumarin ähnlicher verhalten würde. Diese Vermuthung ist durch den Versuch vollständig bestätigt worden.

Das Methylumbelliferon entsteht leicht, wenn man eine Auflösung von 4 Theilen Umbelliferon, 1.4 Theilen Kaliumhydrat und

10 Theilen Jodmethyl in 100 Theilen Methylalkohol ca. 2 Stunden am Rückflusskühler digerirt. Die Verbindung scheidet sich bei dem Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser sofort fast rein ab. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem, reinem Holzgeist gewinnt man Methylumbelliferon in Form glänzender, bei 114° schmelzender Blättchen, welche selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich sind.

Die Substanz wird von concentrirter Schwefelsäure leicht gelöst und aus der blaufluorescirenden Lösung durch Wasser wieder gefällt. Sie löst sich aber auch unschwer in kaustischen Alkalien und kann damit stundenlang gekocht werden, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Säuren scheiden stets die unveränderte Substanz wieder ab, und es ist uns selbst bei Anwendung sehr concentrirter Alkalilauge bis jetzt nicht gelungen, das Methylumbelliferon in die damit correspondirende Methylumbellsäure überzuführen. Man erkennt in diesem Verhalten durchaus das des Cumarins wieder.

Das Methylumbelliferon zeigt beim Erhitzen noch deutlicher als das Umbelliferon einen cumarinartigen Geruch.

Das Umbelliferon ist, wie aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, das innere Anhydrid einer Dioxyzimmtsäure, deren beide Phenolhydroxyle zueinander, wie die Hydroxyle des Resorcins, in der Metastellung stehen, und deren Kohlenstoffseitenkette sich mindestens einem der Phenolhydroxyle gegenüber in der Orthostellung befinden muss. Die bisher erwähnten Versuche geben dagegen über die Stellungsbeziehung der Kohlenstoffseitenkette zu dem zweiten Phenolhydroxyl keinen weiteren Aufschluss.

Um der Aufklärung auch dieser Frage näher zu treten, haben wir die Kohlenstoffseitenkette der Umbellsäure in eine Carboxylgruppe umgewandelt. Es musste dabei die nämliche Dioxybenzoësäure, wie bei der Oxydation des Resorcylaldehyds, entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Die Oxydation der Seitenkette sowohl von Umbelliferon, als auch von Resorcylaldehyd gelingt nur schwierig; nach unseren Versuchen lässt sie sich noch am besten ausführen, wenn man die betreffenden Substanzen kurze Zeit mit Kaliumhydrat schmilzt, dem man zuvor etwas Wasser hinzugesetzt hat. Man erhält dabei neben viel Resorcin eine in Wasser leicht lösliche Dioxybenzoësäure, welche mit Eisenchlorid eine rothviolette, auf Zusatz von Ammoniak oder Soda gelb werdende Reaction giebt, und bei 200° unter Spaltung in Kohlensäure und Resorcin schmilzt. Wir nennen diese dem Recorcylaldehyd entsprechende Dioxybenzoësäure Resorcylsäure.

In welcher Beziehung steht nun die Resorcylsäure zu den auf andere Weise dargestellten Dioxybenzoësäuren? Ist sie mit einer derselben identisch und lässt sich aus dem, was über die Constitution

dieser Verbindungen bekannt ist, ein Rückschluss auf die Constitution der Resorcylsäure ziehen?

Von der Theorie werden sechs Dioxybenzoësäuren angezeigt; zwei derselben sind vom Brenzcatechin, eine vom Hydrochinon und drei vom Resorcin abzuleiten.

Aus der nachstehenden Uebersicht geht hervor, dass die zur Zeit noch unbekannte Dioxybenzoësäuren voraussichtlich unschwer darzustellen sein werden und dass die Feststellung der Constitution dieser Säuren wesentliche Schwierigkeiten nicht mehr bietet.

Von den Abkömmlingen des Brenzcatechins ist zur Zeit nur die Potocatechusäure $C_6H_3(COOH)(\overset{m}{O}H)(\overset{p}{O}H)$ bekannt; der Eine von uns ist bei dem Studium der Einwirkung des Chloroforms auf alkache Guajacollösung neben Vanillin dem Methylprotocatechualdehyd einem monomethylirten Aldehyd auch der zweiten vom Brenzcatechin derivirenden Dioxybenzoësäure $C_6H_3(\overset{1}{CO}OH)(\overset{o(2)}{O}H)(\overset{m(3)}{O}H)$ begegnet; es scheint dadurch ein Weg zur Darstellung und genaueren Charakterisirung dieser Säure selbst gegeben zu sein.

Die sich vom Hydrochinon ableitende Dioxybenzoësäure ist die Gentisinsäure[1]), $C_6H_3(\overset{1}{CO}OH)(\overset{o(2)}{O}H)(\overset{m(5)}{O}H)$, welche synthetisch aus der damit correspondirenden Jod- oder Bromsalicylsäure dargestellt werden kann[2]).

Die beiden ausser der Protocatechusäure und Gentisinsäure zur Zeit mit Sicherheit bekannten Dioxybenzoësäuren müssen als Abkömmlinge des Resorcins angesprochen werden. Die eine dieser Säuren ist die aus Disulfobenzoësäure [aus Benzoësäure] von Barth und Sennhofer[3]) dargestellte Dioxybenzoësäure $C_6H_3(COOH)(\overset{m}{O}H)(\overset{m}{O}H)$, deren Carboxyl sich nach Barth's[4]) Untersuchungen zu beiden Phenolhydroxylen in der Metabeziehung befindet.

Die zweite sich vom Resorcin ableitende, bereits bekannte Dioxybenzoësäure $C_6H_3(COOH)(\overset{o}{O}H)(\overset{p}{O}H)$ hat Max Arscher aus der Sulfosäure des Paranitrotoluols dargestellt, in dem er mittelst bekannter Methoden die Nitro- und Sulfogruppe dieser Verbindung durch zwei Hydroxyle ersetzte. Hr. Ascher[5]) hat gleichzeitig nachgewiesen, dass

---

[1]) Hlasiwetz u. Habermann, Ann. Chem. Pharm. CLXXX, 348.

[2]) In der Hoffnung, Beziehungen dieser Säure zu noch anderen Producten des Pflanzenlebens als dem Gentisin aufzufinden, habe ich neuerdings auch ihren Aldehyd dargestellt, welcher sich für synthetische Processe besser als die Säure selbst eignet. Ich werde mir erlauben, der Gesellschaft demnächst über diesen Körper und seine Derivate ausführlich zu berichten. Ferd. Tiemann.

[3]) Ann. Chem. Pharm. CLIX, 122; CLXIV, 109.

[4]) Diese Berichte XI, 1569.

[5]) Ann. Chem. Pharm. CLXI, 11.

bei dem Eliminiren der Nitrogruppe aus seiner Paranitrotoluolsulfosäure eine der Salicylsäure entsprechende Toluolsulfosäure entsteht, aus welchem Versuche sich die angeführte Constitution der obigen Säure ergiebt. Mit der Ascher'schen Dioxybenzoësäure ist, wie kaum noch bezweifelt werden kann, eine vom Blomstrand[1]) aus Toluoldisulfosäure dargestellte Dioxybenzoësäure identisch.

Die von uns durch Oxydation von Resorcylaldehyd und Umbelliferon dargestellte Dioxybenzoësäure ist in vieler Beziehung der zuletzt erwähnten Dioxybenzoësäure ähnlich, unterscheidet sich davon aber durch ihr leichtes Zerfallen in Kohlensäure und Resorcin, welche auffallende Zersetzung wir von keiner der beiden zuletzt besprochenen Dioxybenzoësäure angegeben finden. Es ist daher möglich, dass in der Resorcylsäure die dritte vom Resorcin abzuleitende Dioxybenzoësäure $C_6H_3COOH(\overset{o}{O}H)(\overset{o}{O}H)$ vorliegt. Ein experimenteller Vergleich der von Resorcin derivirenden Dioxybenzoësäuren, mit welchem der Eine von uns beschäftigt ist, wird voraussichtlich die Entscheidung dieser Frage herbeiführen.

Wir sind zu dieser Mittheilung, welche eine nur kleine Anzahl von Abkömmlingen des Umbelliferons umfasst, veranlasst worden, weil der Eine von uns (C. L. Reimer) durch seinen Fortgang von Berlin verhindert ist, sich weiter an dieser Arbeit zu betheiligen. Der Andere hat die Untersuchung des Umbelliferons und der damit in naher Beziehung stehenden Körper fortgesetzt und wird der Gesellschaft demnächst über die Ergebnisse seiner Versuche berichten.

---

243. Ferd. Tiemann u. Emil Helkenberg: Ueber Aldehyde aus Orcin und Abkömmlinge derselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXCIX.]
(Eingegangen am 14. Mai.)

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung des Umbelliferons verleihen einigen Versuchen ein erhöhtes Interesse, welche wir bereits vor längerer Zeit mit Orcin angestellt haben.

Das Orcin, ein Bestandtheil mehrerer Flechten und ein Zersetzungsproduct verschiedener Flechtensäuren (Orsellinsäure, Evernsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure) ist von Vogt und Henninger[2]) aus Chlortoluolsulfosäure synthetisch dargestellt und dadurch endgültig als Bioxytoluol charakterisirt worden. Aus dem völlig analogen chemischen Verhalten des Orcins und Resorcins ergiebt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass das Orcin ein Homoresorcin ist, d. h.

[1]) Diese Berichte V, 1084.
[2]) Ann. Chem. Oharm. CLXV, 362.

dass darin die Phenolhydroxyle in der nämlichen relativen Stellung zu einander, wie im Resorcin, stehen. Es ist jedoch nicht festgestellt, in welche der drei, theoretisch vom Resorcin abzuleitenden Dioxybenzoësäuren das Orcin bei der Oxydation übergeht.

Der Eine von uns (Ferd. Tiemann) hat bei Gelegenheit eines experimentellen Vergleiches dieser Säuren Versuche angestellt, welche auf Beantwortung auch der zuletzt angeregten Frage abzielen, und hofft, über dieselben in Bälde weitere Mittheilung machen zu können.

Wir haben, um die Analogie des Verhaltens von Resorcin und Orcin weiter zu prüfen, die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen der letzteren Verbindung einem Studium unterworfen und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Einwirkung von Chloroform auf alkalische Orcinlösung.

Mittelst der Chloroformreaction erhält man aus Orcin nur dann leicht fassbare, krystallisirte Producte, wenn man mit stark verdünnten, alkalischen Lösungen arbeitet und zu je einer Operation nicht mehr als 5—10 g Orcin anwendet. Concentrirte Alkalilauge verharzt die Reactionsproducte.

Wir haben die folgenden Verhältnisse zweckmässig gefunden: 5 Th. Orcin und 40—50 Th. Kaliumhydrat werden in 200—250 Th. heissen Wassers gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben nach und nach mit 20—24 Th. Chloroform versetzt. Man erwärmt, bis letzteres nahezu vollständig zerlegt ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei immer dunkler, schliesslich tiefroth und beginnt, grün zu fluoresciren.

Man säuert an, wodurch ein gelbweisser Niederschlag entsteht, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelbraune Harzschicht abscheidet. Das Ganze wird alsbald der Destillation im Dampfstrome unterworfen. Mit den Wasserdämpfen geht ein über, welcher aus weissen, in kaltem Wasser nahezu Körper unlöslichen, mikroskopischen Nadeln besteht; gleichzeitig ballt das Harz sich zu festen, glänzenden Klumpen zusammen. Man setzt das Durchleiten von Wasserdampf fort, so lange im Destillat noch eine Ausscheidung der soeben erwähnten Substanz bemerkbar ist, giesst danach die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit von dem Harze ab und lässt sie erkalten. Es scheidet sich dabei ein krystallinisches Pulver, gemengt mit gelbrothen Flocken ab. Die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage wird mit Aether geschüttelt. Den Aetherauszug behandelt man mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium, welche eine der vom Aether gelösten Verbindungen aufnimmt.

In dem Aether bleibt neben unverändertem, in Nadeln krystallisirendem Orcin ein Körper zurück, welcher sich bei dem Verdunsten

des Aethers in harten, säulenförmigen Krystallen abscheidet und sich von dem Orcin namentlich durch einen viel höheren Schmelzpunkt unterscheidet.

Die Chloroformreaction giebt mithin zur Bildung von drei wesentlich verschiedenen Producten aus dem Orcin Veranlassung; es entsteht dabei: 1) eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, 2) eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, in eine Lösung von Natriumhydrosulfit unschwer übergehende Verbindung und 3) ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Körper, welcher von Natriumbisulfitlösung nicht aufgenommen wird. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass alle drei Aldehyde sind; wir wollen den zuletzt erwähnten, welcher die einfachste Zusammensetzung besitzt, zuerst beschreiben.

Orcylaldehyd.

$$C_8H_8O_3 = C_6H_2(CH_3)(OH)_2COH.$$

Um die Verbindung von dem Orcin und einem ihr hartnäckig anhaftenden Farbstoffe zu trennen, löst man das Gemenge in Natronlauge auf, säuert an und filtrirt den sich nach einiger Zeit ausscheidenden gelbweissen Niederschlag ab. Man kocht denselben mit Benzol aus, wobei der Farbstoff ungelöst bleibt, und krystallisirt den Rückstand vom Benzolauszuge aus Wasser um. Man trennt dadurch die letzten Reste anhaftenden Orcins ab, welches in Wasser viel leichter löslich als die neue Verbindung ist. Dieselbe wird so in Form von farblosen, büschel-, oder sternförmig vereinigten Nadeln gewonnen, welche sich am Licht und an der Luft schnell gelb färben, und bei 177—178° schmelzen. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Substanz liegt bei 168°.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und siedendem Wasser, ist dagegen in kaltem Wasser schwer löslich. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_8	96	63.16 pCt.	62.79	63.35	63.46 pCt.
H_8	8	5.26 -	5.46	5.67	5.31 -
O_3	48	31.58 -	—	—	— -
	152	100.00 pCt.			

Die gefundenen Zahlen bestätigen die von uns aufgestellte Formel; die neue Verbindung ist demnach aus dem Orcin durch Substitution eines Wasserstoffatomes durch die Aldehydgruppe (COH) entstanden und daher als Orcylaldehyd bezeichnet worden.

Gegen die Auffassung des Körpers als Aldehyd spricht scheinbar das Unvermögen desselben, mit saurem, schwefligsaurem Natrium eine Doppelverbindung zu bilden.

Wir haben daher alsbald geprüft, ob der Orcylaldehyd in anderer Beziehung das allgemeine Verhalten aromatischer Aldehyde zeigt, und aus diesem Grunde die Einwirkung von Anilin, sowie von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf denselben studirt. In beiden Fällen entstehen Derivate, welche den sich unter gleichen Bedingungen bildenden Abkömmlingen z. B. des Salicylaldehyds genau analog zusammengesetzt sind. An der Aldehydnatur der obigen Verbindung kann daher nicht mehr gezweifelt werden. Bei dieser Gelegenheit sind die beiden folgenden Derivate des Orcylaldehyds dargestellt worden.

Orcylaldehydanilid,

$$C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_2(CH_3)(OH)_2C(NC_6H_5)H,$$

bildet sich, wenn man zu einer erwärmten, concentrirten Lösung des Orcylaldehyds in absolutem Alkohol Anilin in geringem Ueberschuss fügt. Farblose, grosse, gelbe Prismen, welche in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Verbindung schmilzt bei 125—126°, besitzt grosse Farbekraft und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufname in die Körper (Resorcylaldehyd und Anilin), aus denen sie entstanden ist.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
N	6.15	6.35.

Homoacetoxycumarin,

$$C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_2\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -OC_2H_3O\\ -O\text{————————}\\ \diagdown CH = CH - CO\end{array}$$

entsteht, wenn man 1 Theil Orcylaldehyd mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und 5 Theilen Essigsäureanhydrid fünf Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Man filtrirt, nimmt die auf dem Filter zurückbleibende feste Masse in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung, um die darin vorhandene Essigsäure, sowie Spuren einer neugebildeten Säure (voraussichtlich Homoacetoxycumarsäure), deren Reindarstellung uns bis jetzt nicht gelungen ist, zu entfernen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt eine gelblich weisse, krystallinische Masse, welche mit Wasser ausgekocht wird. Aus dem Filtrat des wässerigen Auszuges scheiden sich beim Erkalten farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, constant bei 126° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_{12}	144	66.05 pCt.	65.72 pCt.
H_{10}	10	4.59 -	4.71 -
O_4	64	29.36	— -
	218	100.00 pCt.	

Die gefundenen Zahlen bestätigen die für den Körper aufgestellte Formel.

Das von uns aus Orcylaldehyd dargestellte Homoacetoxycumarin ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich selbst in heissem Wasser. Seine wässerige Lösung ist farblos, bringt man jedoch nur einen Tropfen Alkalilauge hinzu, so gehen von der Berührungsstelle aus blaue Strahlen durch die Flüssigkeit, die sich rasch verbreiten und in kurzer Zeit ein blaues Fluoresciren der ganzen Flüssigkeit veranlassen. In dieser Beziehung stimmt das obige Homoacetoxycumarin fast genau mit dem Acetumbelliferon überein, welches, wie aus der vorstehenden Mittheilung von C. L. Reimer und dem Einen von uns hervorgeht, ein Acetoxycumarin ist und synthetisch aus dem Resorcylaldehyd erhalten werden kann. Die angeführte Gleichheit des Verhaltens beider Verbindungen deutet darauf hin, dass das aus dem Orcylaldehyd entstehende Homoacetoxycumarin ein Homologon des Acetumbelliferons ist, d. h., dass in der ersteren Verbindung die am Benzolkern haftenden Sauerstoffatome und der Acrylsäurerest (CH = CH — CO) genau in derselben relativen Stellung zu einander stehen, wie in der letzteren.

α-Orcendialdehyd,

$$C_9H_8O_4 = C_6H(CH_3)(OH)_2(COH)_2.$$

Das früher erwähnte, mit Wasserdämpfen flüchtige Reactionsproduct, welches bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Orcinlösung entsteht, ist in heissem Wasser löslich und bildet, durch Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel gereinigt, lange, biegsame Nadeln, welche bei 117—118° zu einem bei 94° wieder erstarrenden Oele schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I	Versuch II	Versuch III
C_9	108	60.00 pCt.	60.52	59.70	59.72 pCt.
H_8	8	4.44 -	4.81	4.84	4.93 -
O_4	64	35.66 -	—	—	— -
	180	100.00 pCt.			

Die obigen Zahlen zeigen, dass die neue Verbindung durch Eintritt von zwei Aldehydgruppen in das Molecül des Orcins an Stelle von zwei Wasserstoffatomen entstanden, also ein Orcendialdehyd ist. Wir nennen den Körper α-Orcendialdehyd, um ihn von einem zweiten,

aus dem Orcin entstehenden Dialdehyd, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, zu unterscheiden.

Die Aldehydnatur der obigen Verbindung wird sowohl durch ihr weiter unten beschriebenes Verhalten gegen Anilin, als auch durch ihr Verhalten gegen Lösungen von saurem, schwefligsaurem Natrium bestätigt. Der α-Orcendialdehyd wird einer ätherischen Lösung durch Natriumbisulfit leicht entzogen.

Der α-Orcendialdehyd ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in heissem Wasser merklich, in kaltem Wasser kaum löslich; seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

α-Orcendialdehyddianilid

$$C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_6H(CH_3)(OH)_2[C(C_6H_5N)H]_2$$

wird in genau analoger Weise, wie Orcylaldehydanilid, erhalten. Gelbes krystallinisches Pulver, welches bei 281° schmilzt und bei Einwirkung verdünnter Säuren unter Wasseraufnahme in Anilin und α-Orcendialdehyd zurückverwandelt wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I	Versuch II	
C_{21}	252	76.36 pCt.	76.42	—	pCt.
H_{18}	18	5.54 -	5.76	—	-
N_2	28	8.48 -	—	8.71	-
O_2	32	10.71 -	—	—	-
	330	100.00 pCt.			

β-Orcendialdehyd

$$C_9H_8O_4 = C_6H(CH_3)(OH)_2(COH)_2.$$

Ausser dem Orcylaldehyd haben wir bereits kurz ein zweites mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Reactionsproduct erwähnt, welches sich vom Orcylaldehyd namentlich dadurch unterscheidet, dass es mit Natriumhydrosulfit leicht eine Doppelverbindung eingeht. Man isolirt es aus der Lösung des Doppelsalzes, indem man dieses durch Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether schüttelt. Beim Verdunsten des Aetherauszuges bleiben mit einem gelben Harze verunreinigte Krystalle zurück. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren zunächst aus Benzol, später aus verdünntem Alkohol gereinigt und so in langen, schwach gelb gefärbten Spiessen erhalten, welche bei 168° schmelzen. Die Substanz beginnt schon bei einer weit niedrigeren Temperatur zu sublimiren; einmal geschmolzen, erstarrt sie wieder bei 161°.

Verbrennung:

	Theorie		Versuch I	Versuch II	Versuch III
C_9	108	60.00 pCt.	60.31	59.60	59.77 pCt.
H_8	8	4.44 -	4.89	4.47	5.01 -
O_4	64	35.66 -	—	—	— -
	180	100.00 pCt.			

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass auch diese Verbindung ein Dialdehyd ist; wir nennen sie β-Orcendialdehyd zum Unterschied von α-Orcendialdehyd.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie Benzol und reichlich auch in siedendem Wasser. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt.

Die Färbung, welche dieses Reagens in Lösungen der drei vom Orcin abstammenden Aldehyde hervorruft, ist mithin nahezu dieselbe; gleichwohl kann diese Reaction benutzt werden, um den β-Orcendialdehyd von dem Orcylaldehyd und dem α-Orcendialdehyd zu unterscheiden. Fügt man nämlich zu den durch Eisenchlorid gefärbten Lösungen der obigen drei Aldehyde Ammoniak im Ueberschuss, so wird der dadurch erzeugte rothbraune Niederschlag wieder gelöst, wenn man es mit den letzten beiden Verbindungen zu thun hat, bleibt dagegen ungelöst, wenn die zuerst genannte Verbindung zugegen ist.

Auch der β-Orcendialdehyd bildet mit Anilin gut charakterisirte Condensationsproducte, welche wir nicht näher untersucht haben, weil uns von dem obigen Aldehyd nur geringe Mengen in völlig reinem Zustande zu Gebote standen.

Die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin ist früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Lewy[1]) studirt worden. Die Chloroformreaction verläuft bei Orcin und Resorcin nahezu gleich; die aus beiden Phenolen dargestellten, analog zusammengesetzten Verbindungen zeigen ein ähnliches chemisches Verhalten und nur insofern ist das Orcin ausgezeichnet, als aus demselben zwei isomere Dialdehyde entstehen, während sich aus dem Resorcin nur ein Dialdehyd bildet.

Der Eine von uns (Ferd. Tiemann) hofft, in Verfolg der von ihm angestrengten Untersuchung der Abkömmlinge des Umbelliferons auf die sich vom Orcin ableitenden Aldehyde zurückkommen und die Constitution dieser Verbindung noch weiter aufklären zu können.

---

244. Rudolf Benedikt: Ueber Tribromphenolbrom und Tribromresorcinbrom.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Bei der Einwirkung überschüssigen Bromwassers auf Tribromphenol erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $C_6 Br_4 H_2 O$.

Er giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Tribromphenol.

Ebenso führt ihn kochender Alkohol in Tribromphenol über.

[1]) Diese Berichte X, 2210.

Beim Uebergiessen mit Anilin entsteht Tribromphenol neben Tribromanilin.

Auf 125° erhitzt, spaltet sich ein Atom Brom ab. Es hinterbleibt ein firnissartiger, noch nicht näher untersuchter Rückstand.

Danach ist der neue Körper Tribromphenolbrom $C_6Br_3H_2.OBr$.

Das Tribromphenolbrom entsteht bei der erschöpfenden Bromirung vieler aromatischer Oxysäuren.

Das von E. Baumann und L. Brieger aus Parakresol erhaltene, leicht zersetzliche Bromprodukt ist vielleicht identisch, jedenfalls aber nahe verwandt mit Tribromphenolbrom.

Pentabromresorcin (Stenhouse) oder Tribromresochinonbromid (Liebermann) ist wahrscheinlich Tribromresorcinbrom:

$$C_6HBr_3\begin{cases} O\,Br \\ O\,Br \end{cases}$$

Die Untersuchung der entsprechenden Kresolderivate bleibt vorbehalten.

245. Walther Hempel: Die fractionirte Verbrennung von Wasserstoff und Sumpfgas.

[Laboratorium des Polytechnikums zu Dresden.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Die Möglichkeit, Gasgemische durch fractionirte Verbrennung von einander zu trennen, ist zuerst von W. Henry [1]) beobachtet und für die Analyse derselben verwerthet worden.

W. Henry giebt an, dass aus einem Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Sauerstoff, durch Ueberleiten desselben über auf 177° erhitzten Platinschwamm das Kohlenoxyd und der Wasserstoff durch Verbrennung entfernt werden können.

Da diese Reaction nicht zu einer leicht zu handhabenden Methode ausgebildet wurde, so hat sie sich in der Gasanalyse keinerlei Eingang verschafft.

Die Notiz über die Arbeit W. Henry's in Schillings „Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung“ April 1878, 2. Lieferung, Seite 102, haben mich vor mehr als Jahresfrist veranlasst, das Verhalten der fraglichen Gase zum Zweck der Anwendung für die Analyse zu studiren und neuerdings zu der von mir beschriebenen Methode [2]) der Absorption des Wasserstoffs mit Palladium geführt.

Die weitere Verfolgung der Palladiumreaction unter Verwendung des früher beschriebenen Apparates [3]) führte zur Feststellung der fol-

---

[1]) Annals of Philosophy 25, 428.
[2]) Diese Berichte XII, 636.
[3]) Ebendaselbst XII, 640.

genden Thatsachen, welche die fractionirte Verbrennung des Wasserstoffes aus einem Gemisch von Sumpfgas und Stickstoff in kürzester Zeit ermöglichen.

[Das Palladium wurde bei allen Versuchen in der Form von Schwamm angewendet, welcher oberflächlich, durch Erhitzen bis zur Rothgluth und darauf folgendes, langsames Abkühlen mit schwarzem Palladiumoxydul überzogen war.]

1) Ein Gemisch von Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff über Palladium geleitet, verbrennt vollständig. Die Reaction beginnt von selbst bei Zimmertemperatur, es wird jedoch dabei soviel Wärme frei, dass das Palladium zum Glühen kommt, und im Fall die Gase in dem Verhältniss vorhanden sind, in welchem sie Knallgas bilden, explodiren.

2) Sumpfgas mit Sauerstoff über Palladium geleitet, giebt bei Temperaturen bis 100° keine Verbrennung, dieselbe beginnt bei ungefähr 200°.

So gab ein Gemisch von 29.3 ccm Sumpfgas mit 70.6 ccm Sauerstoff, bei einer Temperatur von 200—220° mehrere Male über Palladium geleitet, eine Contraction von 3 ccm.

3) Gemische von Wasserstoff, Sumpfgas und Sauerstoff in dem Verhältniss, wie es die Verbrennung fordert, mit Palladium zusammengebracht, verpuffen sehr häufig in der heftigsten Weise, so dass es mir nicht möglich war, durch Einschaltung kühlender Metalle unter Anwendung dünner, in Wasser stehender Röhren die Explosion mit Sicherheit zu vermeiden.

4) Aus Gemischen von Wasserstoff, Sumpfgas und Luft verbrennt auch, wenn der Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist, bei gewöhnlicher Temperatur und bei äussern Temperaturen von 100° beim Ueberleiten über Palladium nur der Wasserstoff, das Sumpfgas bleibt vollständig unangegriffen, vorausgesetzt, dass man nur dafür sorgt, dass das Palladium sich bei der Reaction nicht zu sehr erwärmt.

Es tritt hierbei keine Explosion ein, das Palladium braucht, wenn man das bei der Verbrennung gebildete Wasser von Zeit zu Zeit durch Erwärmen auf 150° im Luftbad entfernt, nicht regenerirt zu werden, sondern ist ohne Weiteres für eine ganze Anzahl Verbrennungen brauchbar. Da das Palladium nur die vermittelnde Rolle spielt, so genügt eine geringe Menge desselben.

Bei den folgenden Versuchen wurde ½ g Metall in dem beschriebenen Apparate verwendet, die Uförmige Röhre tauchte zum Zweck der Abkühlung in ein Becherglas mit Wasser von Zimmertemperatur. Das Ueberführen der Gase geschah so langsam, dass das Metall entweder gar nicht oder nur sehr kurze Zeit an einigen Stellen zum Glühen kam. Ein einmaliges Durchführen der Gasgemische durch das Palladium genügte gewöhnlich zur vollständigen Verbrennung.

Zusammensetzung des Gasgemisches.

Angewendet			Gefunden	
Wasserstoff	Sumpfgas	Luft	Contraction	Wasserstoff
1.5	12	85.1	2.3	1.5
3	8.3	86.5	4.5	3
5.1	12.3	86	7.6	5
9.3	7.1	83.7	14.1	9.4
13.7	7.3	77.5	20.3	13.5
14.1	5.4	81.2	21.2	14.1
14.6	4.5	80.6	22.1	14.7
13.1	6	80.3	19.7	13.1

Bei dem letzten Versuche stand das Palladiumrohr in 100° warmem Wasser.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man unter Anwendung von Luft in jedem Gasgemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff der ersteren durch fractionirte Verbrennung bei Zimmertemperatur bestimmen kann.

Für Gemische, welche wie alle Verbrennungs- oder Generatorgase an sich grosse Quantitäten von Wasserstoff enthalten, wird man ebenso gut reinen Sauerstoff verwenden können.

---

246. E. Schunck u. H. Römer: Ueber Nitroalizarin.

(Eingegangen am 19. Mai.)

In der kurzen Geschichte des Nitroalizarins, welche wir in unserer letzten Mittheilung gaben. (Diese Berichte XII, 584) sind die Beiträge Hrn. Caro's nur indirect erwähnt, insofern als sie sich in einer von uns dort citirten Abhandlung von A. Rosenstiehl befinden. (Annal. Chim. Phys. [5] 12, 519.)

Es rührt dies daher, dass Hr. Caro seine Arbeiten über diesen Gegenstand nicht veröffentlicht hat, ausgenommen in einem Patent, welches uns leider erst bekannt wurde, nachdem unsere Mittheilung dem Druck übergeben war. Aus diesem Patent geht hervor, dass die von uns angewendete Nitrirungsmethode schon vor längerer Zeit von Hrn. Caro aufgefunden worden ist, und dass er es also war, welcher zuerst Nitroalizarin mittelst Salpetersäure nach einem brauchbaren Verfahren darstellen lehrte, indem er anstatt reiner Salpetersäure, was schon früher versucht worden ist, eine durch Eisessig, Nitrobenzol etc. verdünnte, anwendete.

Manchester, 16. Mai 1879.

247. A. Michaelis: Ueber ein Homologes des Phosphenylchlorids.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnikums zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Die ausserordentliche Anwendbarkeit des Chloraluminiums zur Einführung organischer Reste an Stelle von Chlor, legte den Gedanken sehr nahe, es möge sich auch das von mir zuerst dargestellte Phosphenylchlorid vermittelst dieser Substanz erhalten lassen. Der Versuch hat diese Vermuthung durchaus bestätigt. 500 g Benzol, 300 g Phosphorchlorid und 50 g Chloraluminium 36 Stunden am Rückflusskühler gekocht, lieferten 35 g reines Phosphenylchlorid. Diese Methode eignet sich daher vortrefflich zur Darstellung kleinerer Mengen dieser Verbindung. Der Darstellung grösserer Mengen ist dagegen die früher von mir angegebene Methode vermittelst des Phosphenylapparates bei Weitem vortheilhafter, da man mit diesem in derselben Zeit mindestens 500 g erhält.

Neben dem Phosphenylchlorid bildet sich noch eine andere organische Phosphorverbindung, die mit Chloraluminium eine Doppelverbindung eingeht, welch' letztere als dicke, ölige Flüssigkeit sich von der Mischung von Benzol und Phosphorchlorür absondert. Mit der Untersuchung dieser Substanz bin ich noch beschäftigt.

In derselben Weise, wie das Phosphenylchlorid, lässt sich auch das Homologe desselben $C_7H_7PCl_2$ erhalten, eine Substanz, deren Darstellung mir früher in keiner Weise gelingen wollte. 400 g Toluol, 200 g Phosphorchlorür und 50 g Chloraluminium lieferten nach 30stündigem Kochen 30 g der Verbindung. Dieselbe bildet eine farblose, dem Phosphenylchlorid sehr ähnliche Flüssigkeit, welche gegen 240° siedet. Sie kann entweder ein Tolyl- oder Benzylphosphorchlorür, $C_6H_5CH_2 . PCl_2$ oder $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{PCl_2}$ sein, doch ist mir das letztere wahrscheinlicher. Mit Wasser bildet das Chlorid die entsprechende phosphorige Säure $C_7H_7PO_2H_2$, mit Chlor ein festes Tetrachlorid, das sich mit Wasser zu der Phosphinsäure $C_7H_7PO_3H_2$ umsetzt. — Hrn. Paneck, der mich bei Ausführung dieser Versuche unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.

Ich bin damit beschäftigt, die genannten Verbindungen genauer zu untersuchen, sowie die weiteren Homologen und die entsprechenden Verbindungen in der Paraffinreihe darzustellen. Auch die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen auf andere anorganische Chloride habe ich begonnen. Da ich derartige Verbindungen zuerst dargestellt habe, so glaube ich wohl die Untersuchung wenigstens eines Theiles derselben mir vorbehalten zu dürfen.

Karlsruhe, 17. Mai 1879.

248. O. Doebner: Erwiderung auf die Bemerkungen der HH. E. Fischer und O. Fischer.[1])

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die HH. E. Fischer und O. Fischer hatten[2]) die Richtigkeit meiner Angaben[3]) über die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Dimethylanilin von mir dargestellten Farbstoffs, des Malachitgrüns, in Zweifel gezogen, indem sie der von mir gegebenen Formel $C_{23}H_{24}N_2$ die Formel $C_{22}H_{22}N_2$ gegenüberstellten. In einer zweiten Mittheilung[4]) habe ich gegenüber der Beweisführung der HH. Fischer meine Resultate aufrecht erhalten. Aus dem letzten Heft dieser Berichte[5]) ersehe ich mit Vergnügen, dass die HH. Fischer sich jetzt selbst von der Richtigkeit meiner Angaben und der Unrichtigkeit ihrer Ansicht überzeugt haben. Der Zweck, welchen meine Untersuchung verfolgte, die Ermittelung des wahren Sachverhalts, ist demnach erreicht, und der eigentliche Gegenstand der Discussion erledigt.

Die gleichzeitig von den HH. Fischer jetzt mitgetheilten Daten über die Individualität des „Bittermandelölgrüns" und über dessen Identität mit Malachitgrün waren vorher noch nicht publicirt, konnten also bei der Discussion keineswegs als erwiesene Thatsachen in Betracht kommen. Auch war von einer fabrikmässigen Darstellung des Farbstoffs aus Bittermandelöl damals mir nichts bekannt. Die Schwierigkeiten, auf welche ich bei der Oxydation der Bittermandelölbase stiess, haben sich auch bei erneuten Versuchen nicht vermindert.

[1]) Diese Berichte XII, 791 ff.
[2]) Ebendaselbst XI, 2096; Annal. Chem. 194, 296.
[3]) Ebendaselbst XI, 1236.
[4]) Ebendaselbst XI, 2274.
[5]) Ebendaselbst XII, 799.

Correspondenzen.

249. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für praktische Chemie (Bd. 19, S. 49) setzt Hr. S. M. Jörgensen die Besprechung seiner Untersuchungen über Kobaltammoniakverbindungen fort. In der vorliegenden Abhandlung wird über „die Bromopurpureokobaltsalze" berichtet. Die Darstellung des Bromopurpureokobaltbromids $Co_2Br_2(NH_3)_{10}Br_4$, in welchem ebenso wie in den entsprechenden Chlorsalzen zwei

Atome Brom fester gebunden sind als die anderen 4 Br (vgl. diese Berichte XI, 2140) geschah in der Weise, dass kohlensaures Kobaltoxydul in stark überschüssiger Bromwasserstoffsäure gelöst, wenn nöthig filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt wurde. Durch die ammoniakalische Flüssigkeit wurde ohne Rücksicht auf den entstandenen Niederschlag Luft hindurchgeleitet, filtrirt, das Filtrat mit Bromwasserstoffsäure stark übersättigt, die Flüssigkeit einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das entstandene Bromopurpureobromid sich abscheidet, heiss filtrirt, der Niederschlag erst mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein blauviolett abläuft und dann mit Weingeist nachgewaschen. Der Niederschlag ist noch nicht ganz rein, aber zu den meisten Zwecken verwendbar.

Das Bromid stellt mikroskopische, blauviolette dichroitische Octaëder dar, ist schwer in kaltem Wasser (bei 16° in 530 Theilen) löslich und wird durch heisses Wasser unter Bildung von Roseokobaltsalz leicht zersetzt. In Weingeist und verdünnter Bromwasserstoffsäure ist es völlig unlöslich.

Das Bromochlorid $Co_2Br_2(NH_3)_{10}Cl_4$, fällt auf Zusatz verdünnter Salzsäure zu der wässerigen Lösung des Bromids als blauviolettes Krystallpulver, (aus mikroskopischen Octaëdern bestehend) nieder, ist in reinem Wasser leichter löslich als das Bromid, unlöslich in verdünnter Salzsäure und in Weingeist und wird durch verdünnte Bromwasserstoffsäure wieder in das Bromobromid zurück verwandelt.

Ein Quecksilberchloriddoppelsalz ist durch Einfliessenlassen einer Lösung des Bromonitrats in überschüssiges Natriumquecksilberchlorid in violetten Nadeln erhalten worden, von der Zusammensetzung

$$Co_2Br_2(NH_3)_{10}Cl_4 \,.\, 6\,HgCl_2.$$

Dagegen entstehen aus dem Bromobromid in gleicher Weise Quecksilberdoppelverbindungen, in denen stets 6Hg auf Co_2 kommen, das Mengenverhältniss zwischen Chlor und Brom jedoch variirt. Aus dem Bromopurpureokobaltbromid und Kaliumquecksilberbromid erhält man das Quecksilberbromiddoppelsalz

$$Co_2Br_2(NH_3)_{10}Br_4 \,.\, 6\,HgBr_2,$$

in seidenglänzenden, lilafarbenen langen Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz, $Co_2Br_2(NH_3)_{10}Cl_4 \,.\, 2\,PtCl_4$, aus dem Nitrat mittelst Platinchlorid erhalten, ist ein havannabrauner Niederschlag. Das analog zusammengesetzte Platinbromiddoppelsalz ist ein rothbrauner glänzender, krystallinischer Niederschlag.

Durch Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht in der Lösung des Chlorids oder Nitrats die Siliciumfluoridverbindung

$$Co_2Br_2(NH_3)_{10}F_4 \,.\, 2\,SiF_4$$

als dunkelvioletter Niederschlag, aus stark glänzenden, kleinen rhombischen Tafeln bestehend. Es ist dichroitisch.

Das Nitrat $Co_2 Br_2 (NH_3)_{10} (NO_3)_4$ durch Fällen der Lösung des Bromids mit Salpetersäure dargestellt, ist ein violettes Krystallpulver, in reinem Wasser leichter löslich als das Bromid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Weingeist. Das Dithionat

$$Co_2 Br_2 (NH_3)_{10} (S_2 O_6)_2$$

aus dem Chlorid mittelst dithionsauren Natriums dargestellt, bildet glänzende, violette Prismen. Das Sulfat, durch Versetzen von 1 Mol. des Bromids mit 12 Mol. concentrirter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit Weingeist erhalten, ist ein blauvioletter, kaum krystallinischer Niederschlag, der aus heissem, schwefelsauren Wasser in kleinen, tief violetten, entweder wasserfreien oder wasserhaltigen ($6 H_2 O$) Krystallen sich ausscheidet. Aus dem Chlorid lässt sich das Sulfat noch leichter darstellen. Das Chromat ist ein havannabraunes Krystallpulver, das Oxalat bildet lange, violette Nadeln. Sie werden aus dem Chlorid mittelst Kaliumchromat, bezw. Ammoniumoxalat erhalten.

C. H. Guldberg und P. Waage: „Ueber die Affinität". Die Verfasser setzen in einer ausführlichen, in kurzem Auszuge kaum wieder zu gebenden Abhandlung die Gesetze auseinander, welche bei der sogenannten Massenwirkung statthaben, d. h. wo chemische Reactionen in zwei entgegengesetzten Richtungen vor sich gehen, wie z. B. bei der Oxydation eines Metalls durch Wasserdampf und der Reduction desselben Metalloxyds durch Wasserstoff, bei der theilweisen Umsetzung zwischen Kaliumsulfat und Bariumcarbonat einerseits und zwischen Kaliumcarbonat und Bariumsulfat andererseits, etc.

F. Stohmann beschreibt in einem Aufsatze: „Eine calorimetrische Methode" eine Modification des von Frankland kurz beschriebenen Apparats zur Bestimmung der Verbrennungswärme der Nahrungsmittel. Die zu untersuchenden Stoffe werden in einem kleinen Platincylinder, der sich unter Wasser befindet, mit chlorsaurem Kali verbrannt, so dass die Verbrennungsgase durch das Wasser hindurch streichen müssen und so die hervorgebrachte Temperatur an der Erwärmung des Wassers gemessen werden kann.

Mit demselben Apparate hat v. Rechenberg „die Wärmebindung beim Lösen von Chlorkalium in Wasser" bestimmt und = 4420 gefunden.

Th. Thomsen: „Chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes." Hr. Thomsen hat gefunden, dass die verschiedenen Holzarten sich wesentlich auch in chemischer Beziehung unterscheiden, indem es ihm gelungen ist, mittelst kalter verdünnter Natronlauge aus Birkenholz eine sehr grosse, (ca. 19 pCt.) aus Tannenholz dagegen nur Spuren einer Substanz auszuziehen, die durch Neutralisiren oder durch Weingeist gefällt werden kann. Er

betrachtet diese ausziehbare Masse als Pectinsubstanz und nennt sie Holzgummi, ihre Zusammensetzung ist $C_6 H_{10} O_5$. Das Holzgummi ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich in vielem kochenden Wasser (ca. 50 Th.) zu einer beim Erkalten opalisirenden und sauer reagirenden Lösung, die auf Zusatz von Natronlauge sich klärt. Verdünnte Basen und Säuren scheinen in der Kälte ohne Einwirkung zu sein, beim Kochen aber es zu verändern. Es dreht die Polarisationsebene stark nach links. Mit Bleiacetat und alkalischer Kupferlösung giebt seine Lösung Niederschläge, Jodtinctur zeigt keine charakteristische Farbenreaction.

Das Holzgummi ist ein Bestandtheil der sogenannten incrustirenden Substanz. Der nach Entfernung des Holzgummis bleibende Rückstand enthält weit mehr Kohlenstoff, als die Kohlenhydrate (ca. 48 pCt. statt 44.5 pCt.) und in der That ergaben Versuche zur Bestimmung der Cellulose nach den Methoden von Schulze und von Henneberg, dass der Rückstand nur etwa zur Hälfte aus Cellulose besteht.

Max Schmöger „über Isoäpfelsäure" (aus Isobernsteinsäure) hat durch Erhitzen der Säure auf 100° Gährungsmilchsäure dargestellt und das Auftreten derselben durch Analyse des Zinksalzes bestätigt. Ausserdem ist es ihm gelungen, ein krystallisirtes Silbersalz der Isoäpfelsäure darzustellen.

R. Hermann „über die spec. Gewichts- und Atomvolume der Metalle der Cergruppe und ihrer Oxyde" stellt in einer kleinen Tabelle die Atomvolume dieser Gruppe denjenigen der Zirkongruppe gegenüber.

S. Byk „Entschwefelung von Rhodanguanidin" hat gefunden, dass durch Eintragen von gefälltem Quecksilberoxyd in eine heisse Lösung von Rhodanguanidin unter Ammoniakentwickelung ein grauschwarzes, quecksilberhaltiges Pulver sich ausscheidet, das sich im Laufe der Operation gelbgrün färbt. Dieses Pulver löst sich in Säuren anscheinend unter Bildung von Doppelsalzen des Guanidins und Quecksilbers. Beim Eintragen von Blei in schmelzendes Guanidin entwickelt sich reichlich Ammoniak, es bildet sich Schwefelblei und die Masse, in heissem Wasser gelöst, liefert eine weisse, flockige Verbindung $C_5 H_{11} N_9 O$. Beim Eintragen von Kupfer in schmelzendes Rhodanguanidin entwickelt sich wenig Ammoniak, dagegen ziemlich reichlich Blausäure.

Hr. L. Saarbach „über Oxyphenylenpropionsäure" hat durch Einwirkung von Phenolnatrium auf α-chlorpropionsaures Natron die Säure $CH_3 . CH(OC_6 H_5) . CO_2 H$ dargestellt, die in glasglänzenden Nadeln krystallisirt, bei 112—113° schmilzt, wenig in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich ist und gut krystallisirende Alkalisalze bildet. Mit Bromwasser giebt sie ein Monobromprodukt.

Hr. E. Hartwig „Zur Kenntniss des Weinöls“ hat durch oft wiederholte Fractionirung des bei der Bereitung von Aethyläther entstehenden Weinöls dasselbe in zahlreiche Componenten zerlegt, von denen er bis jetzt in reinem Zustande ein Aldehyd oder Keton $C_8H_{16}O$ gewonnen hat.

In der „Zeitschrift für analytische Chemie“ beschreibt Hr. E. Schöne seine Versuche „über die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes.“ Er hat die meisten vorgeschlagenen Methoden geprüft und gefunden, dass zur Bestimmung des H_2O_2 in Lösungen, welche sonst keine reducirenden Substanzen enthalten, die Titration mit Chamäleonlösung die genauesten Resultate liefern, dass ferner für sehr verdünnte Lösungen, welche weniger als 1 mg H_2O_2 im Liter enthalten, die colorimetrische Methode mit Jodkalium und Stärkewasser sich am meisten eigne. Die Methode giebt gute Resultate für Lösungen, welche von 0.08 bis 1 mg H_2O_2 im Liter enthalten. Zu den Vergleichsflüssigkeiten verwendet man eine Reihe von Lösungen, die 0.1 bis 1.0 mg H_2O_2 auf 1000 g Wasser enthalten und bereitet dieselben, indem man zu je 25 ccm derselben 0.5 ccm. einer Jodkaliumlösung (in 1 ccm 0.05 g KJ enthaltend) und 0.5 ccm Stärkewasser (das weniger als 1 g Amylum in 400—500 ccm enthält), hinzusetzt. Die Färbung entwickelt sich erst nach mehrstündigem Stehen.

Hr. O. Lindemann beschreibt einen Apparat „zur volumetrischen Bestimmung des freien Sauerstoffs in Gasgemischen mittelst Phosphors.“

Hr. C. Mann schlägt „eine neue Methode der maassanalytischen Zinkbestimmung“ vor. Das Zink wird aus essigsaurer Lösung als Schwefelzink gefällt, das decantirte und ausgewaschene Schwefelzink mit Chlorsilber zersetzt, die filtrirte Chlorzinklösung mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt und der Ueberschuss nach der Volhard'schen Methode mit Rhodanammonium zurücktitrirt.

Bekanntlich hat Hr. R. F. Nilson vor einem Jahre in der Zeitschrift für analytische Chemie die Methode von Bunsen, Arsen vom Antimon in der Weise zu trennen, dass man die Lösungen beider in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss von schwefliger Säure kocht, wobei das Antimon als Schwefelantimon abgeschieden wird, während das Arsen in Lösung bleibt, als unbrauchbar bezeichnet und Hr. Bunsen in den Annalen der Chemie darauf in einer Erwiderung zugleich eine Abänderung seines Verfahrens gegeben. Hr. Nilson hält jetzt in einer Replik „Kritik der älteren Bunsen'schen Methode zur Trennung des Arseniks von Antimon“ seine früheren Behauptungen aufrecht und erhärtet dieselben durch einige neuere Versuche.

Die von Hrn. A. Classen aufgefundene „neue Methode zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan“ (diese Berichte X, 1316) ist ausführlich beschrieben, ebenso die von ihm vorgeschlagene „Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate“ (das. 1315). Endlich hat Hr. Classen gefunden, dass die von Tamm vorgeschlagene Methode der Trennung von Mangan und Zink keine brauchbaren Resultate liefere.

250. A. Kopp: Correspondenz aus Paris, am 25. April 1879.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 20. März.
(Bulletin No. 6.)

Hr. Robinet hat sich mit den Derivaten des Mesitylens beschäftigt. Er hat ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Chlor und Brom ersetzt und auf diese Weise ein Dichlorür und Dibromür dargestellt, welche von den durch Substitution im Kern erhaltenen Verbindungen verschieden sind.

Um den gesammten Stickstoffgehalt im Dünger zu bestimmen, schlägt Hr. A. Rémont vor, der zu untersuchenden Substanz etwa das zehnfache Gewicht der vorhandenen Nitrate an Zucker zuzumischen und diese Mischung mit Natronkalk zu verbrennen.

Ueber die Bromcitraconsäure von Hrn. E. Bourgoin. In der Hoffnung, eine homologe Weinsäure zu erhalten, die isomer oder identisch mit der Citraweinsäure von Carius sein müsste, hat Hr. Bourgoin die Citradibromweinsäure in concentrirter Lösung mit Silberoxyd behandelt, wobei nur die Hälfte des Broms als Silberbromid abgeschieden wurde. Nach Fällung des gelösten Silbers durch einige Tropfen Salzsäure, lässt die filtrirte Flüssigkeit nach dem Eindampfen eine syrupförmige, neue Säure, die Bromcitraconsäure zurück.

$$C_5H_6Br_2O_4 = HBr + C_5H_5BrO_4.$$

Wird bei dieser Reaction nicht genügend abgekühlt und wendet man eine zu concentrirte Lösung an, so entweicht Kohlensäure und man erhält die Bromcrotonsäure, $C_5H_5BrO_2$, von Kekulé in schönen Nadeln.

Die Bromcitracronsäure ist zweibasisch und sehr löslich in Wasser; ihre Salze sind löslich und leicht zersetzbar.

Ueber die relativen Affinitäten und die gegenseitigen Umsetzungen des Sauerstoffs und der Halogene von Hrn. Berthelot (S. 254). Der Verfasser will beweisen, dass die zwischen dem Halogen und dem an Metalle oder Metalloide gebundenen Sauerstoff stattfindenden, gegenseitigen Umsetzungen aus der Wärmemenge

die durch die Verbindung der Metalle oder Metalloide mit Sauerstoff oder dem Halogen entsteht, vorausgesehen werden kann.

Als Beweismittel zieht Hr. Berthelot schon früher erhaltene Resultate herbei und führt neue thermische Bestimmungen aus. So ermittelt er z. B. die bei der Bildung der Brom- und Jodverbindungen von Aluminium, Zinn, Phosphor, Bor, Silicium u. s. w. entwickelte Wärme. In Bezug auf die Einzelheiten dieser Versuche müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Wie es die Theorie erfordert und der Versuch beweist, zersetzt das Chlor alle Metallbromide und -jodide, sowie die die wasserfreien Metalloxyde, jedoch kann die Reaction auch so verlaufen, dass Substitution des Chlors durch Sauerstoff eintritt, wenn nämlich die betreffenden Körper fähig sind, Oxychloride zu bilden.

Gasförmiges Brom soll alle Metalloxyde unter Bildung von Bromid und freiem Sauerstoff zersetzen. Aber auch hier kann die entgegengesetzte Reaction und zwar leichter als die Ersetzung von Chlor durch Sauerstoff stattfinden, da die durch Brom bei seiner Verbindung mit einem Elemente frei werdende Wärmemenge kleiner ist als bei der Verbindung desselben mit Chlor.

Jod verdrängt in Gegenwart von Kalium oder Natrium den Sauerstoff vollständig, bei Anwesenheit von Calcium oder Erdmetallen findet jedoch der umgekehrte Vorgang statt.

Während die Bildungswärme der wasserfreien Metallchloride gewöhnlich die der entsprechenden Oxyde übertrifft, und daher bei diesen Körpern die Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor bedingt ist, so übertrifft die Bildungswärme der wasserfreien Säuren, welche durch Vereinigung von Sauerstoff mit Metallen und Metalloiden entstehen, die der entsprechenden Chloride. Aus diesem Grunde kann auch das Chlor in den Oxychloriden durch Sauerstoff verdrängt werden. Der Verfasser beweist dies wenigstens für Phosphor, Arsen, Bor und Silicium. Die Umsetzungen sind einfach und glatt in den Fällen, in welchen der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Oxyds und des Chlorids gross genug und das entstehende Produkt beständig ist, das heisst unterhalb der Dissociationsgrenze sich bildet.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 5. April.
(Bulletin No. 7.)

Antwort des Hrn. P. Schützenberger auf die Bemerkungen des Hrn. Wiedemann. Hr. Wiedemann hat die Bildung einer allotropischen Modification des Kupfers bei der Elektrolyse des Kupferacetats bezweifelt. Der erhaltene, schwarzbraune Niederschlag soll nur wechselnde Mengen Kupferoxyd (bis über 25 pCt.) enthalten, und bedinge dieser Kupferoxydgehalt die Eigenschaften des elektrolytischen Kupfers.

Hr. Schützenberger verwahrt sich gegen diese Anschauung. Auch er hat zuerst braune Niederschläge erhalten, konnte aber durch Veränderung der Bedingungen den Gehalt an Kupferoxyd auf weniger als 5 pCt. erniedrigen. Uebrigens sind die von ihm dargestellten Niederschläge nicht schwarzbraun, sondern von hellerer Farbe als gewöhnliches Kupfer und nehmen an der Luft einen indigblauen Schimmer an. Verdünnte Salpetersäure greift den erhaltenen Körper unter Entwickelung von fast reinem Stickoxydul an. Seine Dichte ist geringer als die eines Gemenges von Kupfer und Kupferoxyd. Alle diese Eigenschaften verschwinden, ohne dass das Gewicht sich ändert, wenn man das allotropische Kupfer bei Sauerstoffabschluss aufbewahrt oder auf 100 bis 150° erhitzt.

Ueber die Darstellung des Glycols, Prioritätsreclamation von Hrn. H. Grosheintz. In den Annalen der Chemie und Pharmacie (CXCII, 248) hat Hr. Stempnewsky gelegentlich der Bereitung des Aethylenglycols nach der Methode von Hüfner und Zeller mitgetheilt, dass sich hierbei eine gewisse Menge Bromäthylen bilde. Hr. Grosheintz erinnert nun daran, dass er bereits im Jahre 1877 (Bulletin XXVIII, 57) dieselbe Bemerkung gemacht habe. 1200 g Aethylenbromid lieferten 75 g Bromid vom Siedepunkt 185 bis 195°. Uebrigens entsteht Bromäthylen nur bei Anwendung concentrirter Lösungen von Kaliumcarbonat, während bei Anwesenheit eines Wasserüberschusses die Bildung nicht eintritt.

Ueber Jodjodkalium von Hrn. A. Guyard. Der Verfasser hält die Lösung von Jod in Kaliumjodidlösung für eine allerdings sehr beständige, chemische Verbindung. Er glaubt, dass der Körper die Zusammensetzung eines Kaliumdijodides, KJ_2, besitzt, da bei seiner Darstellung drei Theile Jod auf vier Theile Kaliumjodid angewendet werden, welches Mengenverhältniss den Aequivalenten sehr nahe kommt.

Einen Beweis für diese Annahme will Hr. Guyard in dem Verhalten des Jodjodkaliums gegen Metallsalze finden. Entweder bildet sich ein Metalljodid, während freies Jod niedergeschlagen wird, oder es entsteht ein Dijodid. Mit Bleinitrat liefert das Jodjodkalium beispielsweise einen schwarzen Niederschlag, der kein freies Jod enthält und dem die Formel PbJ_4 zukommen soll. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen rothen Niederschlag von Quecksilberjodid, Quecksilberchlorid eine braune Fällung, die aus einem Gemenge von Dijodid und freiem Jod besteht. Leider vergisst der Verfasser zu erwähnen, dass aus dem sogenannten Dijodid mit Schwefelkohlenstoff freies Jod ausgezogen werden kann, welche Thatsache doch wohl wenig für eine chemische Verbindung spricht.

Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf chlorsaure, bromsaure und jodsaure Salze von Hrn. A. Guyard. Eine kochende, gesättigte Lösung von Oxalsäure zersetzt die Lösungen der

Chlorate, Bromate und Jodate sehr gleichmässig unter Entbindung der entsprechenden Halogene, und lässt sich hierauf eine Trennung der letzteren gründen.

Die bromsauren Salze werden schon zum Theil in der Kälte zersetzt. Die Oxalsäure wirkt zuerst auf die Chlorate, dann auf die Bromate und endlich auf die Jodate. Setzt man Oxalsäure zu der Lösung des Salzgemenges, so entwickelt sich zuerst alles Chlor, und es tritt ein Punkt auf, wo nur Wasserdampf entweicht. Nach fernerem Zusatz von Oxalsäure wird das Brom und nach einem dritten auch zuletzt das Jod ausgetrieben.

Hr. Guyard schlägt folgende Methode zur Trennung von Chlor, Brom und Jod vor. Sollten sich die drei Körper nicht als Jodid, Bromid und Chlorid in Lösung befinden, so reducirt man sie zunächst mit Schwefligsäure. Das Gemenge wird hierauf zunächst mit Schwefelsäure angesäuert und mit einem geringen Ueberschuss von saurem, schwefligsauren Natrium und Kupfersulfat behandelt, wodurch das Jod als Kupferjodür gefällt wird. Nach dem Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure zur Entfernung der Schwefligsäure wird der Rückstand in einen mit einem Liebig'schen Rohr, welches eine Lösung von Kaliumjodid oder -sulfit enthält, verbundenen Kolben gebracht. In demselben wird nun unter Zusatz von Chromsäure bis zur völligen Austreibung des Broms gekocht. Das Chlor wird schliesslich nach Reduction der überschüssigen Chromsäure durch ein Sulfit mit Silbernitrat gefällt.

Ueber die Zersetzung der Hydracide durch Metalle von Hrn. Berthelot. Stellt man die Metallchloride nach ihrer Bildungswärme zusammen, so gelangt man zu Resultaten, die nicht mit der früheren Classificirung der Metalle nach ihrer Eigenschaft, auf Wasser und Säuren unter Wasserstoffentwicklung einzuwirken, übereinstimmen. Beispielsweise wird die Bildungswärme der gasförmigen Salzsäure, welche + 22 ist, durch die Bildungswärme aller wasserfreien Chloride übertroffen. Dies findet sogar beim Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber statt, und nur das Gold macht eine Ausnahme. Hiernach sollten also alle Metalle, mit Ausnahme des Goldes, Salzsäuregas zersetzen.

Quecksilber wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei 550 bis 560° ein; doch ist diese Zersetzung eine sehr unvollständige, da bei dieser Temperatur Dissociation des gebildeten Produktes eintritt.

Reines Silber wird bei 550° angegriffen; es wird Wasserstoff entwickelt und eine Schicht eines Subchlorürs gebildet, welche das Metall vor weiterer Einwirkung schützt.

Von Palladium und Platin wird die Salzsäure bei obiger Temperatur noch nicht zersetzt.

Bei Gegenwart von Wasser kommen neue Werthe in Betracht, namentlich die Verbindungen, welche Salzsäure und Metallchloride mit Wasser bilden. Wird Salzsäuregas in der um ein stabiles Hydrat zu bilden nöthigen Menge Wasser gelöst, so ist der Werth der Bildungswärme der Salzsäure und ihres Hydrats grösser als + 39 Cal. Diese Zahl ist aber kleiner als die der Bildungswärme der wasserhaltigen Chloride der Alkalien, Erden, der Metalle der Eisengruppe, des Zinks, Cadmiums u. s. w. Blei und Zinn befinden sich auf der Grenze, während die Chlorverbindungen des Silbers, Kupfers und Quecksilbers geringer Werthe ergeben.

Aehnliche Reactionen beobachtet man auch beim Schwefelwasserstoff, der bei 550° von Silber und Quecksilber zersetzt wird.

Die Einwirkung der Metalle auf Brom- und Jodwasserstoffsäure ist, wie es auch die Theorie fordert, viel vollständiger und findet leichter statt als bei der Chlorwasserstoffsäure.

Ueber die gegenseitige Zersetzung zwischen Sauerstoff, Schwefel und den mit Wasserstoff verbundenen Halogenen von Hrn. Berthelot.

H + Cl	= HCl (Gas)	+ 22.0	HCl, gelöst	+ 39.3
H + Br (Gas)	= HBr -	+ 13.5	HBr, -	+ 33.5
H + J -	= HJ -	— 0.8	HJ, -	+ 18.6
H_2 + S -	= H_2S -	+ 3.6	H_2S, -	+ 5.9
H_2 + O -	= H_2O -	+ 29.5	H_2O, flüssig	+ 34.5.

Schwefel soll Chlor, Brom und Jod, ebenso Brom Jod verdrängen. Der Schwefel wird in dem gelösten oder gasförmigen Schwefelwasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt werden; auch Jod treibt den Schwefel aus dem gelösten Schwefelwasserstoff unter Bildung von Jodwasserstoffsäure aus. Dagegen soll Schwefel die gasförmige Jodwasserstoffsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzen. Sauerstoff ersetzt den Schwefel im Schwefelwasserstoff, während zwischen Chlor und dem ersteren ein Gleichgewichtszustand herrscht. Gasförmiges Chlor soll Wasser zersetzen, und Sauerstoff Brom und Jod aus ihren Wasserstoffverbindungen frei machen.

Comptes rendus No. 9, LXXXVIII.

Ueber die Absorptionsspectren des Didyms und einiger anderer Erden des Samarskits von Hrn. Loret. Marignac isolirte Didymchlorür aus dem Samarskit, indem er die Nitrate durch Erhitzen zersetzte. Das hierbei am wenigstens zersetzbare Produkt, welches reich an Yttrium und Didym ist, wurde bis zwölfmal aufgelöst und mit Kaliumsulfat gefällt. Das Aequivalent des auf diese Weise erhaltenen Körpers verringert sich von 116 auf 112.8, indem nämlich eine an Didym reiche Erde entfernt wurde. Der Verfasser verglich gleich concentrirte Lösungen des erhaltenen Didyms und eines

Didymchlorürpräparates spectroskopisch. Zwischen dem rothen und grünen Band konnte weder in der Stellung noch in der Intensität der Linien beider Produkte eine Verschiedenheit gefunden werden. Dagegen ist im Blau und Indigo der Unterschied erheblich, indem sich hier wohl dieselben Linien aber von verschiedener Stärke finden. Beispielsweise sind die Linien $\lambda = 482.2$ und $\lambda = 469.1$ im Blau sowie das Band $\lambda = 444$ im Indigo beim Didym des Samarskits sehr bemerkbar, im anderen Präparat aber undeutlicher. Diese Beobachtung stimmt mit der des Hrn. Delafontaine, der daraus den Schluss zog, dass das Didym des Cerits aus zwei Metallen bestehen müsse, überein. Hingegen sind zwei andere Linien, $\lambda = 475.8$ und $\lambda = 461.8$, beim Didym des Cerits sehr deutlich aber unausgeprägt in dem aus Samarskit.

Im Violett und Ultraviolett ist der Unterschied noch viel grösser. Das Didym des Samarskits zeigt dort neue, sowie andere, zwar schon bekannte aber viel intensivere Linien. Man bemerkt einen nicht sehr bedeutenden Absorptionsstreifen zwischen G und h ($\lambda = 419$ bis 415), dann einen schmäleren, stark lichtbrechenden, nahe bei h ($\lambda = 408$ bis 406) und endlich einen von grösserer Intensität aber geringerem Lichtbrechungsvermögen, der sehr dunkel und eben so breit wie H und K zusammen ist. Dieser letztere stimmt mit der Linie überein, die Hr. Loret schon früher an dieser Stelle sowohl im Terbium als auch im Didym des Cerits bemerkt hatte. In allen drei Fällen soll sie derselben Substanz angehören; im Didym des Samarskits ist sie in grösserer Menge enthalten als im Terbium, und sehr wenig findet sie sich im Didym des Cerits.

Die HH. Norton und Tscherniak liessen Sulfocyanammonium in alkoholischer Lösung auf Monochloraceton einwirken. Sie erhielten kein Sulfocyanaceton, sondern eine schön krystallisirte, bei 114° schmelzende Substanz, die die Formel $C_5H_7N_2S_2$ besitzt und sich nach folgender Gleichung bilden soll.

$$C_3H_5OCl + 2NH_4SCN = H_2O + NH_4SCN + C_4H_6N_2S, HSCN.$$

Ueber die von der α-Buttersäure und Isovaleriansäure sich ableitenden Amidosäuren von Hrn. Duvillier. Methylamido-α-buttersäure, $CH_3CH_2CH(NHCH_3)COOH$, wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten, wässerigen Lösung von Methylamin α-Brombuttersäure hinzufügt und die Mischung am Rückflusskühler kocht. Man zersetzt hierauf das bromwasserstoffsaure Methylamin mit Bariumhydrat und destillirt. Nach dem Entfernen des Baryts durch Schwefelsäure, Einengen der Lösung und Wiederaufnahme des Rückstandes in Wasser, versetzt man die Flüssigkeit mit Silbercarbonat, dampft erst bis zur Syrupsconsistenz ein und stellt dann über Schwefelsäure. Nach dem Aufnehmen in Alkohol von 95 pCt. lässt die Lösung

beim Erkalten ein krystallinisches Pulver fallen, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die Methylamido-α-buttersäure bildet ein weisses, in Wasser sehr, in kaltem Alkohol wenig und in Aether unlösliches Pulver, welches bei 112° noch nicht zersetzt wird.

Die Methylamidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CHCH(NHCH_3)COOH$, wird wie die vorhergehende Säure dargestellt. Sie bildet ein gut in Wasser, wenig in kaltem Alkohol lösliches Pulver, welches bei 110° ohne Zersetzung sublimirt.

Die Aethylamido-α-buttersäure, $CH_3CH_2CH(NHC_2H_5)COOH$, ist ein weisses Pulver, welches weniger als die eben beschriebenen Säuren in Wasser und Alkohol löslich ist.

Die Aethylamidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CHCH(NHC_2H_5)COOH$, bildet feine, weisse, schwerlösliche Nadeln.

Phenylamido-α-buttersäure, $CH_3CH_2CH(NHC_6H_5)COOH$, wird erhalten, indem man eine ätherische Anilinlösung (2 Mol.) mit α-Brombuttersäure (1 Mol.) behandelt, wobei sich gleichzeitig bromwasserstoffsaures Anilin bildet. Nach dem Abdestilliren des Aethers und Erhitzen des Rückstandes während einiger Stunden auf 100° bleibt beim Ausziehen mit Wasser eine harzartige Masse zurück, während sich die schwer lösliche Säure beim Erkalten der Lösung krystallinisch ausscheidet.

Phenylamidoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CHCH(NHC_6H_5)COOH$, wird wie die vorige Säure dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften.

251. G. Wagner, aus St. Petersburg, $\frac{27. \text{ April}}{9. \text{ Mai}}$ 1879.

Sitzung der chemischen Section der russischen physico-chemischen Gesellschaft am 5./17. April 1879.

Hr. N. Lübawin giebt eine Fortsetzung seiner Untersuchung des „Nucleïns aus der Kuhmilch" (diese Berichte X, 2237). Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Nucleïn büsst beim Erhitzen auf 110° seine Löslichkeit in Alkalien nicht ein, während wasserhaltiges Nucleïn nach einem etliche Stunden langem Erhitzen auf dieselbe Temperatur zum Theil in ein Produkt umgewandelt wird, welches von einprocentiger Sodalösung nicht aufgenommen wird. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird Nucleïn zersetzt. Nach 30stündigem Kochen wurde der ursprüngliche Phosphorgehalt (3.39 pCt.) bis auf 2.3 pCt. und nach 86stündigem bis auf 0.75 pCt. herabgedrückt. In der wässrigen Lösung war die Anwesenheit des Phosphors und eines Eiweissstoffes nachweisbar. Wird Nucleïn in einprocentiger

Natriumcarbonatlösung gelöst und mit schwacher Salzsäure ausgefällt, so geht ein Theil desselben in ein Produkt über, welches von Wasser aufgenommen wird, die für Eiweissstoffe charakteristische Reactionen zeigt, phosphorhaltig ist, durch Pergamentpapier nicht diffundirt und beim Kochen mit Bariumhydroxyd in Bariumphosphat und eine den coagulirten Eiweissstoffen ähnliche Substanz zersetzt wird. Das aus der Milch durch Essigsäure ausgefällte Caseïn verliert beim anhaltenden Kochen mit Wasser beinahe seinen ganzen Phosphorgehalt; so wurde nach 50stündigem Erhitzen ein Niederschlag erhalten, welcher 0.49 pCt. Phosphor enthielt und nach 95stündigem war der ursprüngliche Gehalt an Phosphor (1.24 pCt.) bis auf 0.18 pCt. herabgedrückt. Bei wiederholten Versuchen das Caseïn zu fractioniren gelang es nicht, aus den Sodalösungen Fractionen mit verschiedenem Phosphorgehalt zu gewinnen. In Caseïn soll Phosphor in derselben Form, wie im Nucleïn enthalten sein. Nach der Ansicht des Autors kann derselbe in diesen Substanzen nicht als ein phosphorsaures Salz enthalten sein.

Hr. F. Flawitzky theilt „Ueber Hydratation der Terpene" mit. Das linksdrehenden Terpen aus französischem Terpentinöl bildet Terpinhydrat nicht nur unter dem Einflusse von Schwefelsäure und Salpetersäure, sondern auch in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Um das Terpinhydrat vermittelst Schwefelsäure oder Salzsäure darzustellen, sind 4 Gewichtstheile Terpen auf je ein Gewichtstheil 90procentigen Alkohols und 1 Gewichtstheil Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.64, oder 1 Gewichtstheil Salzsäure vom spec. Gewicht 1.25 zu nehmen. Das so bereitete Gemisch lässt man 10 Tage lang stehen, versetzt dasselbe alsdann mit 2 Gewichtstheilen Wasser und giesst es in eine flache Schaale aus. Die Wasserfixirung scheint in Gegenwart von Salzsäure schneller vor sich zu gehen, als unter dem Einflusse von Schwefelsäure, denn im ersteren Falle beginnen schon nach 4stündigem Stehen Krystalle sich abzuscheiden, während in dem letzteren Falle die Krystallisation erst nach 2—3 Tagen beginnt. Da das rechtsdrehende Terpen aus russischem Terpentinöl in Gegenwart von Salpetersäure oder Salzsäure Terpinhydrat liefert, so ist nach der Ansicht des Autors zu erwarten, dass die Hydratationsbedingungen des rechtsdrehenden Terpens mit denjenigen des linksdrehenden vollkommen identisch sind. Erwärmt man 4 Theile des linksdrehenden Terpens mit 1 Theil Alkohol und 1 Theil Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.64 auf dem Wasserbade, so wird das Drehungsvermögen eingebüsst und es bildet sich eine bei 175° siedende Verbindung, welche wahrscheinlich umgewandeltes Terpen ist.

Hr. P. Latschinoff lenkt die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf einen Widerspruch hin, welcher ihm vollkommen unerklärlich erscheint. Es handelt sich darum, dass Tappeiner (diese Berichte XI,

S. 2288) bei der Oxydation der Cholsäure, welche er scheinbar in reinem Zustande in Händen hatte, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure fette Säuren, wie Stearinsäure und dergleichen, erhalten haben will, während nach der Untersuchung des Hrn. Latschinoff, welcher die Cholsäure mit Kaliumpermanganat oxydirt hat, diese Säuren nur unreine Cholsäure (diese Berichte X, 2059), welche sie beigemengt enthält, liefert.

Die Abhandlung des Hrn. Rudneff „Ueber Amidverbindungen tertiärer Kohlenwasserstoffradicale" enthält ausser dem schon früher Berichteten (diese Berichte XI, 987, 988 und 1938) noch folgende neue Beobachtungen. Trimethylcarbinamin siedet bei 44.5° (745.7 mm bei 0°), stellt eine bewegliche, scharf aminartig riechende Flüssigkeit dar, erhitzt sich beim Vermischen mit wenig Wasser und bildet dabei ein syrupartiges Liquidum, lässt sich in wasserfreiem Zustande nur vermittelst Bariumoxyd gewinnen und hat das spec. Gewicht bei 0° = 0.7137, bei 8° = 0.7054 und bei 15 = 0.6931, woraus sich als Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 15° die Zahl 0.002 ergiebt. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist äusserst leicht in Wasser und Alkohol löslich. Beim Erkalten der heissgesättigten, alkoholischen Lösung wird dasselbe in ziemlich grossen, glänzenden Plättchen erhalten. Das Chlorplatinat des Trimethylcarbinamins scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in grossen, monoklinen, mit Pyramiden combinirten Prismen aus. Die Jodwasserstoffverbindung des Amins ist gleichfalls krystallinisch. Das Nitrat krystallisirt in grossen, durchsichtigen prismatischen Krystallen und ist ausserordentlich leicht in Alkohol wie in Wasser löslich. Das Sulfat $[(C_4H_9NH_2)_2H_2SO_4]$ wird bei freiwilliger Verdunstung der wässerigen Lösung in sehr grossen Plättchen gewonnen. Thiocarbaminsaures Trimethylcarbinamin wird am reinsten durch Hinzugiessen von Schwefelkohlenstoff zu der gut mit Schnee abgekühlten, ätherischen Aminlösung in plattenartigen Krystallen erhalten. Das tertiäre Butylsenföl siedet bei 142.5° (773 mm bei 0°), krystallisirt in grossen Platten, schmilzt bei 10.5°, hat das spec. Gewicht bei 15° = 0.9187, bei 34° = 0.9003 und den Ausdehnungscoëfficienten zwischen 15° und 34° = 0.00107. Der Thioharnstoff $CS(NHC_4H_9)NH_2$ stellt ziemlich grosse, glänzende prismatische Krystalle dar und schmilzt, sich scheinbar zersetzend, bei 165°. Der Dibutylthioharnstoff krystallisirt aus siedendem Aether oder Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei 163° schmelzen. Das tertiäre Amylsenföl siedet bei 166° (769.8 mm bei 0°), wird bei — 10° nicht fest und riecht ebenso angenehm wie die besprochene Butylverbindung.

252. R. Gerstl, aus London, den 15. Mai

In der chemischen Gesellschaft vom 1. d. M. kamen die folgenden Mittheilungen zum Vortrage:

W. Ramsay, „Berechnung des Volums von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten aus den Volumeinheiten der sie bildenden Gase". Der Umstand, dass in Kopp's Methode der Bestimmung des spec. Volums einer Flüssigkeit — Theilung des Molekulargewichtes durch das spec. Gewicht — zweierlei Vergleichseinheiten erforderlich sind, Wasserstoff und Wasser, hat den Nachtheil, dass die erhaltenen Zahlen nicht das Verhältniss zwischen Volum und Gewicht der Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten und Volum und Gewicht der dieselben constituirenden Gase ausdrückt. Um dieses numerische Verhältniss zu erhalten, muss die das spec. Gewicht der Flüssigkeit angebende Zahl mit dem spec. Gewicht von Wasser auf Wasserstoff bezogen multiplicirt werden. Auch gegen den experimentellen Theil der Kopp'schen Methode hat Verfasser Einwendungen zu machen; seiner Ansicht nach wären die erforderlichen Apparate zu complicirt und zu kostspielig, und die erhaltenen Daten zögen langwierige Rechenoperationen nach sich. Verfasser bedient sich eines dünnwandigen Glaskügelchens von etwa 10 ccm Rauminhalt, das am untern Ende geschlossen, am obern Ende mit einer gebogenen Capillarröhre versehen ist. Sein Volum wird durch Wägen des in das Kügelchen eingefüllten, kochenden Wassers bestimmt. Um nun das spec. Gewicht einer Flüssigkeit bei ihrem Siedepunkte zu finden, wird die Kugel mit der Flüssigkeit gefüllt. Die Kugel hängt man an einem Platindrahte in ein probenröhrenförmiges, einen halben Zoll vom Boden mit einer ringförmig ausgeblasenen Erweiterung versehenes Glasgefäss, in das vorher ein wenig derselben Flüssigkeit gegossen worden. Man erhitzt von aussen; der Dampf erwärmt die Kugel, die Flüssigkeit in derselben dehnt sich aus und tröpfelt aus der Capillarröhre heraus. Die Kugel wird sodann aus der Röhre genommen, abkühlen gelassen und gewogen. Besondere Vorsichtsmaassregeln sind bei leicht flüchtigen oder oxydirbaren Substanzen befolgt worden, und in allen Fällen wurde die Ausdehnung des Glases nicht ausser Acht gelassen. Die zu einer Bestimmung erforderlichen Zeit ist etwa eine halbe Stunde.

Verfasser fand die Ergebnisse seiner zahlreichen Untersuchungen mit den von Kopp erhaltenen Daten im Ganzen genommen sehr nahe übereinstimmend. Einige Elemente haben verschiedene Werthe: Sauerstoff hat zwei, 3.49 und 5.65; Schwefel hat zwei, 10.27 und 12.79; Stickstoff in Aminen 2.3, in Cyanverbindungen 17, in Piccolin 4.08, in Anilin 2.11, und in Pyrrol 9.12. Die grosse Verschiedenheit in diesen Werthen für Stickstoff weist auf einen möglichen Zusammenhang zwischen diesen und den Zahlen, welche die bei der Bildung dieser Körper entwickelten Wärmemengen angeben, hin.

J. Pattinson, „Methode Mangan vollständig in Form von Dioxyd niederzuschlagen." Nach dem Verfasser wird alles Mangan aus einer Lösung seines Chlorürs durch Zusatz eines Ueberschusses von unterchlorigsaurem Kalk oder Bromwasser, nachheriges Erwärmen auf 60°—70°, und schliessliches Zufügen von Kalkcarbonat vollständig als Dioxyd gefällt, vorausgesetzt, dass die Lösung etwas Eisenchlorid enthält. Die Gegenwart dieser Verbindung ist für das vollkommene Gelingen der Reaction unerlässlich; dieselbe kann durch Zinkchlorid ersetzt werden, nicht aber durch Aluminium- oder Bariumchlorid.

R. Warrington, „Bestimmung der Salpetersäure durch das Stickoxyd, das aus derselben mittelst Einwirkung von Quecksilber entwickelt wird." Diese zuerst von W. Crum angegebene, später von E. Frankland verbesserte Methode hat sich nach Angaben des Verfassers in einer grossen Reihe von Bestimmungen, zumal des Stickstoffgehaltes von Bodenarten, als ganz vortrefflich bewährt, und selbst die Gegenwart grösserer Mengen Chlors ist ohne Einfluss auf die Richtigkeit der analytischen Zahlen, so dass eine vorhergehende Elimination des Chlors mittelst schwefelsauern Silbers durchaus unnöthig ist. Von ebenso wenig Belang ist das gleichzeitige Vorkommen organischer Körper, wenigstens in den kleinen Mengen, in denen sie in der Ackererde sich finden.

O. N. Witt, „Eine neue Klasse von Farbstoffen". Diese Abhandlung hat der Verfasser bereits selbst der Gesellschaft mitgetheilt [1]).

253. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

A. Blügel in Berlin beschreibt Oefen zur Darstellung von Natrium- und Kaliumsulfat, in welchen die von unten erhitzten eisernen oder bleiernen Zersetzungspfannen durch aus feuer- und säurefesten Steinen gemauerte von oben erhitzte Pfannen ersetzt werden; auch wird die Verwendung von Eisen- oder Bleischalen empfohlen, die aber mit Chamottemauerwerk ausgemauert sind. (D. P. No. 4207 vom 24. Juli 1878.

H. Bollman Condy und G. Rosenthal in London. Verfahren zur Darstellung eisenfreier Thonerde durch Schwefelung des Eisens und Zersetzung des Schwefeleisens mit verdünnten Säuren. (D. P. No. 5589 v. 25. Juni 1878.) Der Inhalt des Patentes ist im wesentlichen der des Engl. P. v. 6. Dec. 1877; vergl. S. 1947, Bd. XI dieser Berichte.

Die Dynamit-Actien-Gesellschaft, vormals Alfred Nobel und Co. in Hamburg, fügt den Nitroglycerinpräparaten geringe

[1]) Diese Berichte XII, 931.

Mengen (bis zu 10 pCt.) Campher oder ähnlicher Stoffe hinzu, um die Explosionsfähigkeit jener auf eine niedrigere Stufe herabzusetzen. (D. P. No. 5528 v. 2. Juli 1878.)

Sidney Gilchrist Thomas in Battersea. Verfahren zur Herstellung von feuerfesten basischen Ziegeln durch Mischen von magnesiahaltigem Kalkstein mit geringen Mengen von Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, Formen der Masse zu Ziegeln und Brennen derselben bei Weissglühhitze. (D. P. No. 5869 v. 5. October 1878.)

Die Ziegel bestehen aus magnesiahaltigem Kalkstein, welcher entweder von Natur aus gewisse Mengen von Kieselsäure und Thonerde enthält, oder diese besonders zugesetzt erhält. Ein gutes Erzeugnis erhält man aus Dolomit, dem 8 oder 9 pCt. Kieselerde, 4 pCt. Thonerde, $1\frac{1}{2}$ pCt. Eisenoxyd hinzugesetzt werden. Der gebrannte Ziegel soll zwischen 70 und 80 pCt. Kalk und Magnesia enthalten, der Rest aus Kieselerde, Thonerde und etwas Eisenoxyd bestehen. Je mehr Magnesia vorhanden ist, desto besser ist es. Die Kieselsäure im gebrannten Ziegel sollte in keinem Falle 20 pCt. übersteigen. Die natürliche oder künstliche Mischung wird mit etwas Wasser sehr fein gemahlen und innig vermischt. Die plastische Masse wird dann unter beträchtlichem Drucke zu Ziegeln geformt. Die Ziegel werden getrocknet und bei einer intensiven Weissglühhitze gebrannt, bis Thonerde und Kieselsäure eine Verbindung mit dem Kalk und der Magnesia gebildet haben. Der Boden des Ofens kann aus diesen basischen Ziegeln construirt werden. An allen Berührungspunkten mit kieselerdehaltigem Material muss eine Lage von Talkstein oder Graphit, dazwischengesetzt werden, oder das ganze Innere des Ofens kann aus diesen basischen Ziegeln construirt werden.

Diese Ziegel sind besonders werthvoll zur Ausfütterung von Bessemer-Convertern und Siemens-Martin-, Pernot-, Ponsard- und anderen offenen Herdstahlöfen, wenn verlangt wird, Phosphor mittelst einer basischen Schlacke zu entfernen.

Wie Ref. in Erfahrung bringt, liegt hier ein Verfahren vor, welches das lang und eifrig gesuchte Problem der Entphosphorung des Eisens vollständig löst. Dasselbe erregt unter den Eisenindustriellen das gröste Aufsehen und scheint im Stande zu sein, eine gänzliche Verschiebung der grossen Fabrikationscentren der Eisenindustrie herbeizuführen. Uebrigens erinnern wir an einen ältern Vorschlag von Snelus, das Innere von Flammöfen aus einem Gemisch von Magnesia, Kalk und Eisenoxyd herzustellen.

Aug. Seguin in Paris. Verfahren die Widerstandsfähigkeit von Metallstücken zu erhöhen. (D. P. No. 5093 v. 12. Oct. 1878.) Das Metallstück (Eisen) wird ganz oder nur mit dem in Anspruch zu nehmenden Theil in ein heisses Bad von verdünnter Salzsäure oder von einem Gemenge von 1 Raumtheil Terpentin und 5

bis 6 Wasser, oder am besten von einer Mischung von 66-gradiger Schwefelsäure mit dem gleichen Raumtheile Wasser eingetaucht, wobei die Temperatur des Bades zwischen 60 und 200° variiren kann.

Nathaniel Shephard Keith in Brooklyn. Reinigung unreinen Bleis und Gewinnung von Gold, Silber und anderen Metallen. (Engl. P. No. 2017 v. 20. Mai 1878.) Das Verfahren besteht darin, das Blei der Elektrolyse zu unterwerfen, wobei es den positiven Pol einer Batterie oder dynamoelektrischen Maschine bildet. Das Bad besteht aus sauren Lösungen von Bleinitrat oder -acetat oder aus Lösungen von Bleisulfat in den Chloriden der Alkalien (?). Diese Beschaffenheit des Bades verhindert eine Abscheidung von Oxyd auf der Elektrode und dadurch eine Unterbrechung des Stromes. An den negativen Pol, der aus Kupfer, Messing oder Blei besteht, schlägt sich reines Blei nieder. Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Antimon bleiben pulverförmig in einem Muslinbeutel, welcher die Anode umgiebt. Es werden mehrere Bäder mit einander verbunden, indem die Katode des ersten mit der Anode des zweiten u. s. w. elektrisch zusammenhängt. Obgleich der elektrische Widerstand dadurch zunimmt und die Abscheidung des Bleis in jedem einzelnen Behälter verringert, so ist diese Abscheidung im Ganzen doch vermehrt bei verhältnissmässiger Ersparniss von Zink und Säure in der Batterie oder von bewegender Kraft, wenn eine dynamoelektrische Maschine gebraucht wird.

Knab in Paris benutzt die Oxalsäure zur Darstellung verschiedener Körper. (Franz. P. No. 116331.) Durch Behandlung der Alkalichloride mit Ammoniumoxalat in Lösung entsteht ein Niederschlag der ziemlich schwer löslichen Alkalioxalate. Werden diese nicht selber verwendet, so fällt man durch Kalkmilch Calciumoxalat und dampft das Aetzkali oder Aetznatron ein. Der oxalsaure Kalk soll mit Schwefelsäure zersetzt werden und die in Freiheit gesetzte Oxalsäure mit dem Ammoniak des vorhin gewonnenen Salmiaks gesättigt werden. — Durch Behandlung der Alkalinitrate mit Ammoniumoxalat erhält man Ammoniumnitrat, das für die Landwirthschaft von hervorragender Bedeutung ist. Auch Salze schwerer Metalle, z. B. essigsaures Blei, zersetzt Hr. Knab mit Oxalaten; das oxalsaure Blei soll als Ersatz für Bleiweiss dienen. (Nach Bull. soc. chim.)

Anton Zenisek und C. Schmidt in Dobrawic. Zuckerfabrikation. (Engl. P. No. 1703 v. 27. April 1878.) Die Alkalien werden durch Kieselfluorwasserstoffsäure (schon 1868 von Kletzinsky vorgeschlagen; Ref.) die Proteinstoffe durch Gerbsäure bei niederer Temperatur aus den Lösungen entfernt.

Charles Graham in London befördert die Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten dadurch, dass er Luft hineinpumpt, welche vorher durch Passiren von Baumwollfiltern gereinigt worden ist. Die Luft tritt aus einem mit feinen Oeffnungen versehenen Schlangenrohr,

welches in der gährungsfähigen Flüssigkeit liegt. (Engl P. No. 2092 v. 23. Mai 1878.)

Aug. Seyfferth in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung von rohem, trocknem Melassekalk. (D. P. No. 5723 v. 28. Dec. 1877.) Das bereits früher landesrechtlich geschützte und bekannt gewordene Verfahren, eine Modification des Scheibler'schen, besteht kurz darin, dass die Melasse mit gebranntem, gepulvertem Kalk gemischt wird; auf 1 Mol. Zucker kommen 3 bis 3½ Mol. Kalk. Nach heftiger Reaction, bei der Ammoniak und Wasser verdampft, bildet sich eine trockne, poröse Masse, die zum Auslaugen mit Alkohol sehr geeignet ist.

G. F. Meyer in Holzminden ersetzt zum Zweck der Filtration des Rübenzuckersaftes die Knochenkohle durch Kies oder Sand, dessen Körner die Grösse eines Hirsekorns bis zu der einer Erbse haben. Auch die Anwendung von künstlichen und natürlichen Silicaten, sowie von Schlackenwolle für den genannten Zweck wird beansprucht. Der über Kies filtrirende Rübensaft zeigt nach kurzer Zeit denselben Grad von Reinheit wie der durch ein Kohlefilter laufende. Diese Ersetzung der Kohle durch Kies u. s. w. gestattet natürlich ganz bedeutende Ersparnisse. (D. P. No. 5633 v. 15. Jan. 1878.)

Ernst Schrader in Königsberg und Otto Dumcke in Valmincken haben eine Filtrircentrifuge construirt, deren filtrirende Wände von einem Cylinder aus plastischer Kohle gebildet werden. (D. P. No. 5175 v. 4. Juli 1878.)

Eugen Wernecke in Trebnitz. Theerschwefelapparat. (D. P. No. 4032 v. 24. Mai 1878.)

H. Langston Jones in London. Desinfectionsmittel. (Engl. P. No. 2057 v. 23. Mai 1878. Mischung von 65 Gew.-Th. Chlornatrium, 20 Gew - Zinksulfat, 15 Gew.-Th. Alaun oder Thonerdesulfat.

Ch. E. Seymour in Montreal härtet Leder und macht es wasserdicht durch Tränken derselben mit einer Lösung von Harz in Petroleum ohne Anwendung eines fetten Oeles. (Engl. P. No. 2046 v. 22. Mai 1878.)

E. E. Floyd in Boston. Künstliches Leder. (Engl. P. No. 2018 v. 20. Mai 1878.) Baumwolle oder ein anderer Webstoff wird nach einander mit mehreren dünnen Schichten einer Masse überzogen, welche dargestellt wird, indem man Kautschuk in Naphta löst und geeignete Mengen Schellack, Zinkweiss, Thon und Gyps hinzusetzt. Darauf wird ein Ueberzug von mit einem Farbstoff, vornehmlich einer Anilinfarbe, versetztem Magnesiumsilicat und dann ein Firnissanstrich gegeben. Schliesslich passirt das Gewebe eine Presse.

Alfred Ford in London macht Holz zum Verbrennen geeigneter, indem er es zunächst mit Aetzalkalilauge behandelt und dann

mit einer Lösung von 10 g Salpeter, 1 g Kaliumchlorat und 1 g Zucker in 12 g Wasser tränkt. (Engl. P. No. 2002 v. 18 Mai 1878.)

Ch. Tellier in Paris hat ein D. P. (No. 5312 v. 14. April 1878.) auf ein Verfahren zum Conserviren vegetabilischer und animalischer Stoffe erhalten, in welchem seine in Deutschland bereits bekannte Maschine zur Hervorbringung von Kälte mittelst Methyläther beschrieben wird.

R. Gerstl in London conservirt Eier, indem er dieselben 2 Minuten lang in Kalkwasser liegen lässt und sie dann einem Kohlensäurestrom aussetzt. (D. P. No. 5863 v. 18. April 1878.)

Heusner in Paris. Milchprüfer. (Franz. P. No. 116329.) Das Instrument ist dem Donné'schen Lactoskop ähnlich. Es besteht aus zwei kreisförmigen Glasplatten von der Grösse eines Taschenuhrglases, welche parallel angeordnet durch einen Zwischenraum von 2 mm vermittelst eines Metallstäbchens getrennt sind. Die eine der so gebildeten, halbkreisförmigen Abtheilungen enthält eine kleine Platte aus Milchglas, die mit Oelpapier überzogen ist und welche die Farbe und den Grad von Durchsichtigkeit der normalen Milch besitzt. Die innere Seite einer der Glasplatten ist mit schwarzen Linien quadratförmig bedeckt. Füllt man nun die leere Hälfte mit der zu untersuchenden Milch und hält das Instrument gegen das Licht, so kann man durch Vergleich der Deutlichkeit, mit der die schwarzen Linien in beiden Abtheilungen sichtbar sind, entscheiden, ob eine Verfälschung der Milch vorliegt oder nicht.

Nekrologe.

Eugen, Freiherr Gorup v. Besanez.

Die siebente Morgenstunde des 24. November 1878 war verhängnissvoll für die chemische Welt. Dieselbe raubte uns einen verdienten, geistvollen Forscher, einen hervorragenden Lehrer, liebenswürdigen, edeldenkenden Menschen, einen Mann von ächt deutscher Gesinnung, unseren unvergesslichen Gorup v. Besanez. In heiterster Stimmung, das Ziel seiner Wünsche, die nahe Vollendung des chemischen Laboratoriumsneubaues vor Augen, kehrte derselbe am 20. November zur gewohnten Abendstunde (gegen 5 Uhr) in seine Wohnung zurück, wo er in seinem Studirzimmer, an der Seite seiner Gattin plötzlich von einem Schlaganfalle überfallen wurde, der ihm das Bewusstsein raubte. Die Besinnung kehrte nicht wieder, nach 3 Tagen endete sein mühevolles, unermüdlich thätiges Leben.

Begleitet von sämmtlichen seiner Collegen, zahlreichen Schülern und Studirenden der Universität, sowie einer grossen Zahl Leidtragender aus den verschiedensten Ständen, wurde die irdische Hülle am 26. November 10 Uhr in die Erde versenkt, überhäuft mit Blumenspenden als Liebesgaben, mit Lorbeer, dem verdienten Manne vom Vertreter der Wissenschaft wie vom Schüler in dankbarer Verehrung gewidmet.

Eugen Franz, Freiherr Gorup v. Besanez, Sohn des österreichischen Feldmarschalllieutenants und wirklichen Geheimrathes Franz Mathias Gorup v. Besanez, wurde zu Graz in Steiermark am 15. Januar 1817 geboren, wo derselbe auch seine humanistischen Studien auf dem dortigen Gymnasium begann. Im Sommer 1836 absolvirte er das Gymnasium zu Klagenfurt, um im Wintersemester 1836/37 die Universität Wien zu beziehen, wo er seine naturwissenschaftlichen Studien zum Zwecke der Vorbereitung für das von ihm gewählte Studium der Medicin begann. Nach zweijährigem Aufenthalte in Wien nahm ihn die italienische Musenstadt Padua auf zum Zwecke klinischer Studien unter Lippich's Leitung, die jedoch nach einem Semester wieder aufgegeben wurden, um in München unter Leitung von Walther, Gietl, Ringseis, Weissbrod, Strohmeyer u. s. w. das medicinische Studium zu vollenden. Als flotter Corpsstudent, wie als Studirender, erfüllte der strebsame Jüngling seine Pflicht mit grösstem Eifer. Im Jahre 1842 sehen wir ihn als Candidaten für das Examen *pro gradu*, das er „mit Auszeichnung" bestand, bald darauf wieder ein Semester in Wien zum Studium der pathologischen Anatomie und physikalischen Diagnostik, im Sommer 1843 abermals als Candidaten für die Ablegung der Proberelation bei dem Königl. Medicinalcomité in Bamberg, die er ebenfalls mit Auszeichnung bestand. In diesen Zeitpunkt fällt das Hervortreten seiner Neigung zur Chemie. Hatte der junge Doctor niemals grosse Lust zur praktischen Medicin und war er mit Vorliebe schon 1844 und 1845 literarisch thätig, indem er das Lehrbuch der medicinisch-chirurgischen und topographischen Anatomie von Pétrequin aus dem Französischen übertrug (Erlangen, Ferd. Enke 1845), ferner über „Die Blutmischung bei Chlorose und Typhus" (Neue medic.-chirurg. Zeitung 1844) und über „Die Skepsis in der Medicin und die junge Wiener Schule" (Rosen und Wunderlich's Archiv, 1844) schrieb, so waren es sicher im Sommer 1843 die Vorträge über physiologische und pathologische Chemie, welche derselbe bei dem damaligen Privatdocenten, jetzt Professor Dr. L. A. Buchner in München hörte, andererseits Liebig's epochemachendes Werk „Die Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie", welche der Entschluss zur Reife brachten, auf dem Gebiete der physiologischen Chemie thätig zu sein. Wir finden daher den Verstorbenen im Sommersemester 1844 in dem

pharmaceutisch-chemischen Laboratorium von Hofrath Buchner in München unter specieller Leitung von Dr. L. A. Buchner, das er 4 Semester hindurch besuchte. Nachdem noch im Jahre 1844 die medicinische Staatsprüfung bestanden war und zwar mit vorzüglichem Erfolge (unter 65 Candidaten der zweite), war es das Gebiet der physiologischen Chemie, welches v. Gorup fesselte, ja bis zu seinem Lebensende von ihm mit Vorliebe und Erfolg cultivirt wurde. In Buchner's Laboratorium kamen neben kleineren Arbeiten: „Ueber die Natur der Ranulaflüssigkeit“ (Heller's Archiv, 1845); „Beiträge zur Constitution des Harnes bei Krankheiten“ (Heller's Archiv, 1846); „Ueber ein eigenthümliches Verhalten des Albumins“ (ebendaselbst); „Analyse von Lungenconcretionen“ (ebendaselbst); „Ueber das Vorkommen von Kupfer in der Galle und ein Verfahren zur Auffindung von Spuren dieses Metalls“ (Buchner's Repertorium, 1846), die in jeder Hinsicht beachtenswerthen Arbeiten über die Galle des Ochsen, des Schweines und des Menschen zur Ausführung, welche uns namentlich über die Produkte der Fäulniss der Galle aufklärten. Noch sind heute in der Sammlung des pharmaceutischen Instituts in München die grossen Taurinkrystalle, nebst den Choloïdinsäuremengen aufbewahrt, welche als die Produkte der Fäulniss damals gewonnen wurden.

Die ersten Resultate dieser Arbeiten theilte v. Gorup der chemischen Section der 23. Versammlung deutscher Naturforscher in Nürnberg mit; in einer grösseren Arbeit, die als Habilitationsschrift „Untersuchungen über die Galle“ 1846 diente, ist das Gesammtresultat über dieses Thema mitgetheilt. Im Sommersemester 1847 setzte v. Gorup seine chemischen Arbeiten unter Wöhler's Leitung in Göttingen fort, wo die Untersuchungen „Ueber den Kieselerdegehalt der Vogelfedern“ sowie „Ueber die Zusammensetzung des Schleimhautepitheliums“ (Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LXI, 1847) zum Abschlusse kamen.

Nach München zurückgekehrt, kam bald der Entschluss zur Reife, ermuntert durch Buchner, nach Erlangen überzusiedeln und zwar zum Zwecke der Habilitation an der medicinischen Facultät der Universität, welche den strebsamen, hoffnungsvollen Forscher, der in der physiologisch-chemischen Welt genügsam schon bekannt geworden war, mit Freuden aufnahm. Seine Probevorlesung handelte „Ueber das richtige Verhältniss der organischen Chemie zur Physiologie und Pathologie.“

Belastet mit den für den jungen Docenten im hohen Grade unangenehmen Sorgen, um die Erhaltung eines Privatlaboratoriums, begann v. Gorup seine akademische Laufbahn im Wintersemester 1846/47 unter nicht gerade glänzenden Auspicien. Seine Lehrbegabung, seine rastlose Thätigkeit verschafften ihm jedoch bald die verdiente Anerkennung, indem am 25. April 1849 seine Anstellung zum

ausserordentlichen Professor der organischen Chemie an der medicinischen Facultät erfolgte. Sechs Jahre später rückte der wohlverdiente Forscher und Lehrer endlich nach Kastner's Tode zum ordentlichen Professor der Chemie in der philosophischen Facultät vor (18. Mai 1855). Wohl können diese 9 Jahre der akademischen Laufbahn für den Dahingeschiedenen als die sorgenvollsten seines Lebens bezeichnet werden. Die Stürme des Jahres 1848 brachten ihn ebenfalls, wenn auch nur vorübergehend, in den Freiheitsstrudel hinein, jedoch wurde nie die Wissenschaft noch der Beruf vergessen.

Trost in manchem sorgenvollen Augenblicke fand aber v. Gorup stets in dieser Zeit bei seiner liebevollen Gattin, Rosalie Deuringer aus München, die er im Januar 1847 heimführte, und welche ihm bis zu seinem Ende ein glückliches Heim bereitete.

Seine wissenschaftlichen Arbeiten während dieser Periode bewegten sich ebenfalls vorwiegend auf dem Gebiete der physiologischen Chemie:

„Ueber das Vorkommen von schwefelsaurem Bittererdekali in der Kissinger Mutterlauge.“ (Buchner's Repertorium 1848.)

„Ueber die Verbreitung der Kieselsäure im Thierreiche.“ (Liebig's Annalen 1848, Bd. LXVI.)

„Ueber Buttersäure in den Früchten des Seifenbaumes und über die flüchtigen Säuren der Jamarinden.“ (Liebig's Annalen Bd. LXIX, 1849.)

„Ueber Ameisensäure in den Brennnesseln.“ (Ebendaselbst Bd. LXIX, 1849.)

„Beiträge zur pathologischen Chemie nnd Histologie.“ (Griesinger's Archiv VIII, 1849.)

„Ueber die Respiration bei Krankheiten.“ (Ebendaselbst VIII.)

„Untersuchung von Blut vor und nach der Aetherisation.“ (Ebendaselbst.)

„Analysen der Milch von Ziegen und Frauen.“ (Ebendaselbst VIII.)

„Harnanalysen bei Krankheiten.“ (Ebendaselbst.)

„Zur Blutanalyse.“ (Ebendaselbst.)

„Untersuchungen im Gebiete der zoochemischen Analyse.“ (Erlangen, 1850.)

„Zur Phosphornachweisung.“ (Buchner's Repertorium, Bd. VI.)

„Ein Beitrag zur Zusammensetzung thierischer Flüssigkeiten. (Pericardialflüssigkeit.) (Prager Vierteljahrsschrift, Bd. III, 51.)

„Chemische Untersuchung der Galle zweier Hingerichteter.“ (Ebendaselbst.)

„Guanin, ein wesentlicher Bestandtheil der Secrete wirbelloser Thiere. (Liebig's Annalen Bd. LXIX, 1849.)

„Chlorhaltiges Zersetzungsprodukt des Kreosotes.“ (Bd. LXXVIII, 1851, Ebendaselbst.)

„Chemische Analyse des Mineralwassers zu Stebern." (Buchner's Repertorium 1852.)

„Ueber das Kreosot, einige seiner Zersetzungsprodukte. (Buchner's Repertorium 1853.)

„Chemische Untersuchung der Max-Marienquelle in der Langenau bei Geroldsgrün, Oberfranken." (1854 Liebig's Annalen Bd. LXIX.)

„Mittheilungen aus dem Laboratorium." (Ebendaselbst 1854.)

„Ueber die Zusammensetzung des Kreosotes." (Ebendaselbst Bd. XCVI, 1855.)

Mit der Uebernahme der ordentlichen Professur begann auch eine neue Aera hinsichtlich der Arbeitsräume, die in jammervollem Zustande kaum dem strebsamen Forscher, der sich schon einen beachtenswerthen Schülerkreis gebildet hatte, eine Arbeitsstätte boten.

Facultät und Senat kamen, wenn auch etwas schwierig, endlich zur Ueberzeugung, dass bei dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, eine zweckentsprechende Arbeitsstätte vor Allem nothwendig sei. Der Neubau eines chemischen Laboratoriums wurde beschlossen, der noch 1855 begonnen, im Jahre 1858 vollendet dastand. Von dieser Zeit an erweiterte sich sichtlich der Schülerkreis. Kein Wunder! Der studirende Chemiker fand in v. Gorup vor Allem einen Mann mit begeisterter Lehrthätigkeit, die in seinen Vorträgen mit seltener Klarheit zu Tage trat, einen Laboratoriumvorstand von liebenswürdigem, anregenden Verkehre, von wohlthuender Aufopferung für seine Schüler. Die Friederico-Alexandrina, der bayrische Staat, lernten allmälig die Bedeutung des Verstorbenen kennen, dem Auszeichnungen und Anerkennungen der verschiedensten Art zu Theil wurden. Wiederholt wurde v. Gorup zum Prüfungscommissar für Realschulen ernannt, sowie für die Prüfungen für das naturwissenschaftliche Lehramt. Er war correspondirendes Mitglied der Akademieen zu München und Göttingen.

Als Vorstand der pharmaceutischen Approbationsprüfungscommission, Vertreter der bayrischen Universitäten bei der Berathung über die jetzige pharmaceutische Staatsprüfung wirkte er segensreich. Das Vertrauen seiner Collegen berief ihm im Studienjahre 1874/75 zum Prorector der Universität. Auch das Ausland, für ihn die Heimath, wusste seine Bedeutung zu würdigen. Das Jahr 1873 brachte v. Gorup einen ehrenvollen Ruf nach Wien zur Uebernahme einer Professur für physiologische Chemie, dessen Ablehnung von Sr. Majestät dem König in dankbarer Anerkennung durch Verleihung des Civilverdienstordens der bayrischen Krone gewürdigt wurde. Schon im Jahre 1871 wurde v. Gorup mit dem Ritterkreuze I. Classe des Michaelsordens decorirt. Die Ablehnung dieses Rufes sicherte ferner die Erweiterung des Universitätslaboratoriums, dessen Vollendung er

leider nicht mehr erleben konnte. v. Gorup war durch und durch Deutscher geworden. Sein deutsches Herz, das die Erfolge der Jahre 1870/71 mit Jubel begrüsste, konnte deutschen Boden nicht mehr missen. —

Wenden wir uns zu v. Gorup als Schriftsteller, so tritt uns in allen seinen Werken eine schlichte, knappe Darstellungweise entgegen, mit streng logischem Aufbau und ausserordentlicher Klarheit. die den wahrhaft gebildeten Geist unseres Denkers verrieth. Seine reiche Erfahrung auf physiologisch-chemisch-analytischem Gebiete berechtigte ihn, eine „Anleitung zur qualitativen und quantitativen zoochemischen Analyse" zu schreiben, die in erster Auflage 1850 erschien, im Jahre 1854 eine zweite, im Jahre 1871 eine dritte erlebte.

Europäischen Ruf erwarb sich v. Gorup durch seine Lehrbücher der anorganischen, organischen und physiologischen Chemie, von welchen die beiden ersten sich mit vollem Rechte bei den Studirenden der Chemie, der Pharmacie und Medicin eine ausserordentliche Beliebtheit verschafften, das letztere als unentbehrliches Nachschlagebuch auf physiologisch-chemischem Gebiete grosse Verbreitung sich erwarb. Der eingehenden Kritik dieser vortrefflichen Lehrbücher bedarf es kaum, wenn wir Zahlen sprechen lassen. Die „anorganische Chemie" erschien in erster Auflage 1861, in sechster Auflage 1876, die „organische" in erster Auflage 1862, in fünfter Auflage 1875, die „physiologische Chemie" in erster Auflage 1863, in vierter Auflage 1878. Die siebente Auflage der „anorganischen Chemie", sowie die sechste Auflage der „organischen Chemie" waren in Vorbereitung, als er uns entrissen wurde.

Von kleineren Arbeiten ist noch zu nennen: „Tafeln zur Typentheorie" 1860. —

Erfüllt von der Bedeutung der Chemie für die erfolgreiche Entwicklung der medicinischen Forschung, für die Erklärung der physiologischen und pathologischen Vorgänge im Organismus, war sein Streben in seinem Forschen stets diesem Gedanken zugewendet. Wie seine ersten bedeutenden Arbeiten „die Chemie der Galle" dem physiologischen Gebiete angehörten, so begegnen wir bei seinen letzten, werthvollen Mittheilungen „über die diastatischen und peptonbildenden Fermente" demselben Gebiete. Mit Vorliebe, wie schon ganz richtig von Hoppe-Seyler in dessen kurzem Nekrologe [1]) bemerkt wird, kehrte v. Gorup zu demselben Thema zurück, um neue Gesichtspunkte zu finden, die zur Klärung wissenschaftlicher Fragen beitragen können.

Wiederholt beschäftigte ihn die Chemie der Galle, die Entstehung und Wirkung des Ozones, die Wirkung der Fermente im Pflanzenreiche.

---

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie 1878, Bd. II.

Sehen wir uns aber in dem reichlichen Materiale um, welches (der Uebersicht halber unten zusammengestellt) v. Gorup's und seiner Schüler Arbeiten zu Grunde lag, so finden wir Themata aus anorganischem, organischem, analytischem Gebiete, die synthetische Forschung ist vertreten, ein Beweis, dass sein Studium nie aufgehört hat, die bahnbrechenden Resultate der chemischen Synthese in den letzten 20 Jahren von ihm gewürdigt und aufgenommen worden sind. Dies beweisen nicht minder seine Lehrbücher der anorganischen und organischen Chemie, sowie seine Begeisterung für die glänzenden Resultate der synthetischen Forschung der Neuzeit, wovon der Verfasser bei dem persönlichen Verkehre so oft Zeuge sein konnte.

Noch bleibt es endlich übrig, eines Theiles der Chemie zu gedenken, auf welchem sich v. Gorup grosse Erfahrung, nicht minder Verdienste erworben hat. Es ist das Gebiet der gerichtlichen Chemie, welches ihn in Folge seiner Stellung als vieljähriger Beisitzer des königl. Medicinalcomités vielfach beschäftigte.

Nach vierunddreissigjähriger, unermüdlicher Mannesthätigkeit auf chemischem Gebiete ist Eugen Gorup v. Besanez dahingegangen.

Ein treues Andenken ist ihm gesichert.

Erlangen, im März 1879. A. Hilger.

I. Wissenschaftliche Arbeiten Gorup v. Besanez' seit dem Jahre 1856.

„Ueber einen bedeutenden Eisen- und Mangangehalt der Asche einer Wasserpflanze." (Liebig's Annalen Bd. C, 1856.)

„Ueber die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen." (Ebendaselbst 1859, Bd. CX.)

„Ueber eine einfache Gewinnung und Reindarstellung des Glycogens." (Ebendaselbst Bd. CXVIII, 1861.)

„Elementaranalysen bromhaltiger, organischer Substanzen." (Zeitschrift für analytische Chemie, J. I.)

„Verschlechterung der Zimmerluft durch Beheizung." (Zeitschrift für Biologie Bd. I.)

„Ueber Phloron." (Sitzungsberichte der phys. med. Gesellschaft Erlangen 1868.)

„Synthese des Rautenöles." (Liebig's Annalen Bd. CLVII, 1871, Diese Berichte III.)

„Darstellung der Glycocholsäure." (Liebig's Annalen Bd. CLVII, 1871.)

„Zur Kenntniss der Cholalsäure." (Ebendaselbst.)

„Thongehalt von Lungen." (Ebendaselbst 1871.)

„Extract von *Ekitas scolaris*." (Ebendaselbst 1875, Bd. CLXXVI.)

„Leucin neben Tyrosin im frischen Safte der Wickenkeime." (Ebendaselbst 1874, Diese Berichte VII.)

„Analyse der Asche von *Tropa natans* und des Teichwassers, in welchem die Pflanze gewachsen war“. (Ebendaselbst Bd. CXVIII, 1861.)

„Ueber die Entschwefelung des Leucins.“ (Ebendaselbst 1861.).

„Ueber die Anwendung des Ozons zur Reinigung alter, vergilbter Drucke, Holzschnitte und Kupferstiche.“ (Ebendaselbst 1861.)

„Zur Kenntniss des Glycirrhizins.“ (Ebendaselbst 1861.)

„Ueber die Produkte der Einwirkung des Platinmohrs auf Mannit.“ (Ebendaselbst 1861.)

„Analyse der Mineralquellen von Wiesau“. (Ebendaselbst Bd. CXIX.)

„Ueber festes Menthaöl des Handels.“ (Ebendaselbst Bd. CXIX.)

„Ueber Monobrombuttersäure und Bromvaleriansäure.“ (Liebig's Ann. Bd. CXVIII.)

„Ueber die Einwirkung von Brom auf Tyrosin“. „Fortgesetzte Untersuchungen über die Einwirkung von Ozon auf organische Stoffe.“ (Ebendaselbst Bd. CXXV.)

„Asparagin in der Wurzel von *Scorsonera hispanica.*“ (Ebendaselbst Bd. CXXV.)

„Einwirkung von Brom auf Zimmtsäure.“ (Ebendaselbst Bd. CXXVI, 1863.)

„Ueber das Verhalten der vegetirenden Pflanze und der Ackererde gegen Metallgifte“. Ebendaselbst Bd. CXXVII.)

„Ueber Amidovaleriansäure.“ (Ebendaselbst Bd. CXI.)

„Ein Vorlesungsversuch.“ (Ebendaselbst.)

„Untersuchungen über das rheinische Buchenholztheerkreosot.“ (Bd. CXLIII Ebendaselbst.)

„Synthese des Guajacols.“ (Ebendaselbst Bd. CXLVII.)

„Ueber dolomitische Quellen im Jura Frankens.“ (Ebendaselbst Suppl. 16, 1872.)

„Ueber die chemischen Bestandtheile der Blätter von *Ampelopsis hederacea.*“ (Ebendaselbst Bd. CLXI.)

„Ueber die Ozonreactionen der Luft in der Nähe von Gradirhäusern.“ (Ebendaselbst.)

„Notiz über das sogenannte Ditaïn.“ (Ebendaselbst Bd. CLXXVI.)

„Ueber Ostruthin.“ (Ebendaselbst Bd. CLXXXIII.)

„Brenzcatechin, Bestandtheil einer lebenden Pflanze.“ (Diese Berichte IV.)

„Bemerkungen zu Hrn. Flückiger's Mittheilungen über das Vorkommen von Pyrocatechin im Kino.“ (Diese Berichte V.)

„Ueber Brenzcatechin im Beerensafte von *Ampelopsis hederacea.*“ (Erlanger Berichte V.)

„Chemische Untersuchung des Blutes bei linealer Leukämie.“ (Ebendaselbst.)

„Ueber Ostruthin, einem neuen, krystallisirbaren Pflanzenbitterstoff.“ (Diese Berichte VII.)

„Ueber das Vorkommen eines diastatischen und peptonbildenden Fermentes in den Wickensamen.“ (Ebendaselbst Bd. VII.)

„Weitere Beobachtungen über dasselbe Thema.“ (Ebendaselbst Bd. VIII und IX.)

„Ueber das Ostruthin.“ (Ebendaselbst Bd. IX.)

II. Dissertationen, welche unter v. Gorup's Leitung im chemischen Universitätslaboratorium zu Erlangen von dessen Schülern ausgeführt wurden.

Phil. Greiff. „Ueber Tiochronsäure, Eukiochronsäure und Bisulfohydrochinonsäure.“ 1863.

M. Bichele. „Ueber einige Derivate des Kreosotes.“ 1866.

v. Rad. „Phloron und Kresol. 1869.

Langbanns. „Die Trinkwasser Fürth's.“ 1870.

Frd. Grimm. „Untersuchungen über Ketone“. 1870.

C. M. Kurtz. „Ueber Butyron und dessen Derivate.“ 1871.

Schreiner, Phil. „Bestandtheile von *Melolontha vulgaris*.“

F. Schnitzer. „Zur Hydrographie der Stadt Erlangen.“ 1872.

Halenke. „Beiträge zur Chemie der Dolomite.“ 1872.

Bd. Kreitmair. „Ein Beitrag zur Geschichte des Ratanhins.“

F. Hammerbacher. „Stassfurter Abraumsalze.“ 1874.

G. Haut. „Ueber Peucedanin und dessen Zersetzungsprodukte.“ 1874.

H. Lange. „Zur Kenntniss der Oxysäuren.“ 1874.

Fr. Becker. „Zur Kenntniss des Tellurs.“

C. Brimmer. „Ueber die chemischen Bestandtheile der Angelicawurzel.“ 1875.

R. Hornberger. „Einige Verbindungen des Zirconiums.“ 1875.

W. Bräunenger. „Zur Kenntniss des Buchenholztheerkreosotes“.

Gt. Christenn. „Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der Milchprüfung.“

Mehlis. „Ueber Heptylsäure und Oenanthol.“

v. Pieverling. „Ueber Melissilalkohol und dessen Derivate.“

E. Wein. „Die Fettsäuren des Butterfettes.“

O. Krüger. „Ein Beitrag zur Kenntniss des Laserpitins.“

F. Lehner. „Beitrag zur Kenntniss der Citraconsäure und ihrer Salze.“

L. Rösch. „Zur Kenntniss des Glycirrhicins.“

O. Lützenmaier. „Ueber Chelidonsäure und deren Salze.“

H. Bunte. „Untersuchungen über Harnstoff.“

O. Prelle. „Fettsäuren der Ziegenbutter.“

W. Borchers. „Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure."
G. Heiner. „Zusammensetzung des Rindstalges."
S. Binswanger. „Zur Kenntniss des Kresols."
R. Ebrard. „Bestandtheile der Knochenmarkfetttes."
S. Pfaff. „Ueber die unlöslichen Bestandtheile der Kalke und Dolomite."

Hermann Boleslaw Fudakowski.

Gegen das Ende des verflossenen Jahres, den 26. November, verliess unsere Gemeinschaft durch den Tod Dr. Hermann Boleslaw Fudakowski, welcher, in Polen geboren, diesem Lande seine wissenschaftliche Thätigkeit widmete.

Fudakowski wurde am 26. September 1834 auf dem väterlichen Rittergute Siwsteńcy in der Ukraine geboren. Nach Absolvirung des Gymnasiums zu Odessa besuchte er im Jahre 1853 die Universität Dorpat, wo er sich den Titel eines Dr. med. durch die Dissertation: „*Disquisitiones pharmacologicae de Senna*" erwarb. Hierauf begab er sich zu seiner ferneren wissenschaftlichen Ausbildung ins Ausland, um im Jahre 1862 nach Warschau zurückzukehren. Hier wurde er mit dem Lehrstuhle der Physiologie in der g. Hauptschule beehrt. Im Jahre 1865 las er über medicinische Chemie und begab sich dann nochmals ins Ausland, woselbst er ein Jahr lang im Laboratorium von Hoppe-Seyler arbeitete. Nach der Umwandlung der Hauptschule in die kaiserliche Universität verblieb der Verstorbene an derselben als Professor der medicinischen Chemie.

Seine wissenschaftlichen Untersuchungen, wie z. B. die über die Zersetzung des Milchzuckers, erschienen in diesen Berichten. Sie bilden aber nur einen geringen Theil der Thätigkeit des Dahingeschiedenen, welcher eine grosse Anzahl seiner Arbeiten in den polnischen Zeitschriften „*Medycyna*" und „*Pamiętnik Towarzystwa lekarskiego Warszawskiego*" veröffentlicht. Diese Arbeiten, obwohl wissenschaftlicher Natur, beziehen sich meistentheils auf Ortsverhältnisse.

Der Tod machte seinem thätigen Leben ein Ende und erlaubte ihm nicht, die Vollendung seines grösseren Werkes über medicinische Chemie („*Chemija lekarska*") zu erleben. Ehre sei dem Andenken des in der Arbeit unermüdlichen Mannes!

Warschau, den 26. Januar 1879 J. G. Boguski.

Berichtigung.

Heft 5, Seite 465, Zeile 23 v. o. lies: „22.13“ statt „21.12“.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Mai 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 26. Mai 1879.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende theilt den Verlust mit, welchen die Gesellschaft durch den Tod des Hrn. Wilhelm Valentin in London erlitten hat.

Wilhelm Georg Valentin, am 16. Mai 1829 zu Neuenburg im Schwarzwald geboren, war im Laufe der fünfziger Jahre als Elementarlehrer nach England gekommen und hatte an mehreren Privatschulen in kleineren Städten des Landes Stellung gefunden. Für den Unterricht, welchen er in diesen Schulen auch in den Rudimenten der Chemie zu geben hatte, musste ihm eine eingehendere Bekanntschaft mit dieser Wissenschaft wünschenswerth erscheinen. Er liess es sich daher angelegen sein, sobald er aus seinem bescheidenen Einkommen die nöthigen Mittel erübrigt hatte, um den Aufenthalt in der grossen Stadt zu bestreiten, nach London zu kommen, wo er in das Royal College of Chemistry, welches damals von dem Vorsitzenden geleitet wurde, eintrat. Allein, obwohl ihm von dieser Anstalt jede nur mögliche Erleichterung gewährt wurde, so waren doch die knappen Mittel bald aufgebraucht, und der junge Mann sah sich genöthigt, von Neuem Unterricht zu geben, um sich einen zweiten und später noch einen dritten Cursus in der Chemie zu ermöglichen. Unter solchen Schwierigkeiten, aber getragen von einer unverwüstlichen Arbeitskraft und auch wesentlich gefördert durch die in seinem bisherigen Beruf erworbene pädagogische Methode, war Valentin in einer verhältnissmässig kurzen Zeit im Stande, sich einen Ueberblick über die verschiedenen Gebiete der Chemie, namentlich aber eine grosse Sicherheit in der chemischen Analyse zu erwerben. So kam es, dass er unmittelbar nach Beendigung seiner Studien als Assistent in das Royal College of Chemistry eintreten konnte, in welcher Stellung er, zunächst unter der Leitung des Vorsitzenden und später unter der Leitung Dr. Franklands, verblieben ist. Valentin war Lehrer im eigentlichsten Sinne des Wortes; der eigenthümliche Bildungsgang hatte bei ihm die Gabe und die Lust des Lehrens in einem seltenen Grade ausgebildet. Wenn er sich an der Forschung weniger betheiligt hat, so war es, weil er in seinem Lehrberufe vollständig aufging. Im Laufe der langen Jahre, während derer er in dem Royal College of Chemistry den Unterricht in der chemischen Analyse geleitet hat, ist ihm eine grosse Anzahl der jüngeren

englischen Chemiker durch die Hände gegangen, und Viele erinnern sich in dankbarer Anerkennung der unermüdlichen Sorgfalt und der aufopfernden Hingebung, mit welcher sie von Valentin in das Gebiet der chemischen Erscheinungen eingeführt worden sind.

Man verdankt Valentin eine Methode der Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase, sowie Versuche über Malzzucker. Sein *Text Book of Practical Chemistry*, welches im Jahre 1872 erschien, hat bereits mehrere Auflagen erlebt. Er hat ferner Textbücher über anorganische Chemie und qualitative Analyse veröffentlicht. Die Herausgabe eines neuen Buches: *Lessons in Inorganic Chemistry for the elementary Classes of the Science and Art Departement* hatte er gerade vollendet, als ihn der Tod ereilte.

Wilhelm Valentin starb im besten Mannesalter, am 1. Mai d. J. in Hastings, wo er in der kräftigenden Wirkung der Seeluft Linderung eines kaum bedenklich erscheinenden Brustleidens gesucht hatte. Die Ueberreichung eines Ehrengeschenkes, welches von seinen zahlreichen Schülern und Freunden vorbereitet worden war, hat der treffliche Mann nicht mehr erlebt.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Verstorbenen zu ehren.

Der Vorsitzende begrüsst darauf das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. C. Bulk aus Barmen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Karl Kruis, Assist. am k. k. böhm. Polytechnicum Prag;
Demetrius Konowalow, Bergingenieur, Chem. Univers.-Laborat., } St. Petersburg;
Konon Lissenko, Prof. der Chemie am Berginstitut, } St. Petersburg;
Dr. E. Uhlemann, Dresden, Blasewitzerstr. 14 C, I;
Dr. O. Siegert, St. Michaelis bei Brand in Sachsen;
Dr. H. A. Genth, University of Pensylvania, Philadelphia;
H. Müller, St. Louis (Elsass);
W. Knecht, Assist. a. d. Universität, } Genf;
R. Bourcart, la Boissière, } Genf;
Anton Pawsky, Zürich, Oberstrasse;
Dr. Friedr. Mallebrein, Mannheim C 8, 12;
Ludwig Jawein, St. Petersburg, Chem. Laborat. d. technol. Instituts;
Paul Kienlen, Paris, Rue Bonaparte No. 3;
J. Edw. Greenish, London, New Street 20, Dorset Square;
J. Fred. W. Hodges, Queens College, Belfast;
Dr. Ferd. Hurter, p. Adr. Gaskell, Deacon & Co., Widnes (England);

Dr. Wilh. Burney, Paris, Rue Racine 23;
E. Ramann, Eberswalde, Forstakademie;
Fräulein Julia Lermontoff, Dr. phil., St. Petersburg, Chem. Univ.-Laborat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. James Blake, Berkeley, University of California (durch B. Rising und A. Harding);
J. W. Clark, Assist. a. Royal Indian College in Coopers Hill, Staines near London (durch P. Treadwell und A. Bernthsen);
Rob. Henriques,
Jul. Bredt,
Ernst Erdmann,
Moritz Rühlmann,
} Chem. Institut d. Univ. Strassburg i. E. (durch R. Fittig und A. Pagenstecher);
Max Lassberg, Freiburg i. Br., Thalstr. 12 (durch S. Gabriel und F. Tiemann);
P. Becker,
M. Firle,
Dr. W. Lacoste, Assist. am
B. Sandmann,
E. Mahn,
A. Müller,
H. Oberconer,
A. Janeck,
F. Vollrath,
} Chem. Laborat. d. Polytechnicums, Carlsruhe (durch W. Kelbe u. A. Michaelis).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Lenz, Leopold. Chemische Untersuchung des Brunnenwassers in Iglau. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Polytechnisches Notizblatt. 1879. No. 9 und 10. (Vom Herausgeber.)
Hilger, A. Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen: IV. Die chemische Zusammensetzung verschiedener Weinbergsboden der Main und Rheingegend. V. Mineralbestandtheile der Rieslingtraube. VI. Chemische Untersuchung von Malztrebern der Bierfabrication. VII. Ueber den Farbstoff der Familie der Caryophylleen. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Fleischer, Rich. Beitrag zur Chemie des diabetischen Harns (Eisenchloridreaction, Aceton, Diacetsäure) Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Anales de la Sociedad científica Argentina. 1879. Entrega IV.
Macferlane, Thos. On the classification of original Rocks. Sep. Abdr.
Drown, Thos., M. Note on the determination of Silicon in pigiron and steel. Sep. Abdr.
Daggett, Ellsworth. An improved system of cornish pitwork. Sep. Abdr.
Mc. Creath, Andrew. Phosphorus in coal. Sep. Abr.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

254. F. Kessler: Ueber das Atomgewicht des Antimons.

(Eingegangen am 1. Mai; vorgetragen in d. Sitzung v. Hrn. H. Wichelhaus.)

Die Unrichtigkeit der von Berzelius für Sb gegebenen Zahl 127 wurde zuerst 1855 von mir [1]) in meiner „Titrirmethode für Arsen, Antimon und Eisen“ zur Sprache gebracht und dabei zugleich Sb=123.70 vorläufig bestimmt. Schneider [2]) fand 1856 durch Reduction eines natürlichen Schwefelantimons Sb=120.3, Dexter [3]) 1857 durch Ueberführung von Metall mittelst Salpetersäure und Glühen in Tetroxyd Sb = 122.33, Dumas [4]) 1858 durch Titriren von Antimonchlorid mit Silberlösung Sb = 122. Drei Jahre später revidirte ich [5]) nachträgliche Versuche von 1855, welche ich damals mit zwei disharmonirenden Reihen (Chlorantimon nach Chlor analysirt und oxydimetrisch titrirt) abbrechen musste, und fand, dass bei Annahme eines Oxydgehalts im Chlorantimon auch diese wie die übrigen zwei Versuchsreihen sich in völlige Uebereinstimmung mit der Dexter'schen Zahl 122.29 stellen. An der Richtigkeit dieser Zahl (oder einer ihr nahen, bald darauf allgemein anerkannten) sind jedoch 1877 durch J. P. Cooke in seiner Abhandlung [6]) „Revision of the atomic weight of antimony“ wieder Zweifel erhoben worden, sofern Cooke in einigen Theilen seiner Untersuchung Sb = 120 fand, in andern dagegen, welche Sb = 122 ergaben, Fehler, vom Material herrührend, vermuthet, und erstere Zahl ausserdem durch die Versuche von Schneider gestützt glaubt.

Diese Wendung der Streitfrage veranlasst mich einige, von mir schon früher angestellte Ermittelungen über das von Schneider benutzte Material zugleich mit einer „Superrevision“ der Crooke'schen Arbeit der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Der Antimonglanz von Arnsberg, welchen Schneider in Wasserstoff reducirte, findet sich in mitten ausgedehnter Kalklager (Plattenkalk im „Culm“ nach v. Dechen's geognostischer Karte von Rheinland und Westfalen). Schneider giebt an, die einzige begleitende Gangart dieses Minerals sei Quarz, welchen er sorgfältig ausgesucht habe. Eine Prüfung auf Kalk erwähnt er nicht. Ich habe mich aber seit 20 Jahren vergeblich bemüht, einen Arnsberger Antimonglanz mit eingelagerten Quarzkrystallen zu Gesicht zu bekommen. Vielmehr hat

[1]) Pogg. Ann. XCV, 204—225.
[2]) Pogg. Ann. XCVIII, 293—305.
[3]) Pogg. Ann. C, 563—578.
[4]) Ann. de Chim. et de Phys. (3) LV, 175.
[5]) Pogg. Ann. CXIII, 134—155.
[6]) Proceedings of the American Academy of arts and sciences XIII, 1—71, im Auszug Silliman (3) XV, 41—49, 107—124.

mir Gustav Rose in den sechziger Jahren auf dem königlichen Mineraliencabinet zu Berlin das Stück Arnsberger Antimonglanz gezeigt, von welchem er an Schneider für dessen Untersuchung abgegeben; und dieses Stück enthielt nach G. Rose's in meiner Gegenwart eigenhändig vorgenommenen Prüfung grosse, von Weitem sichtbare, eingelagerte Stücke Kalkspath. Als begleitende Mineralien werden von Buff [1]) 1827 und v. Dechen [2]) 1855 nur Kalkspath, Blende, Flussspath, Schwerspath, nicht Quarz erwähnt. Der sechzehn Jahre auf der betreffenden Grube (Casparizeche) angestellte Bergbeamte, Hr. Norbert Müller, gab mir dort noch kürzlich die Versicherung, dass in seiner Zeit nur die genannten Mineralien, niemals aber Quarz vorgekommen sei. Endlich habe ich die verschiedensten Proben Arnsberger Antimonglanz aus öffentlichen und privaten Sammlungen, von mir selbst auf der Grube und auf der Hütte, zum Theil schon vor langen Jahren, ausgelesen, auf Kalk untersucht und in den reinsten Stücken, in welchen auch mit der Lupe nichts Fremdes zu unterscheiden ist, im Minimum 0.25 pCt. Calciumcarbonat und 0.12 pCt. Magnesiumcarbonat gefunden.

Bei den Schneider'schen Reductionsversuchen musste der nach Vorstehendem offenbar beigemengte Kalkspath 44 pCt. Kohlensäure verlieren. Der beobachtete Verlust, 28.5 pCt. ist also durch die Kalkspathbeimengung zu hoch, das Atomgewicht Sb zu niedrig ausgefallen.

In der Cooke'schen Untersuchung finden sich mehrere Fehler. Zur Nachweisung aller ist der Auszug (s. oben) nicht genügend; man muss das Original (s. oben) einsehen. Sonst verweise ich bezüglich einer vollständigen Begründung meiner Kritik auf eine ausführlichere, von mir verfasste Schrift [3]) und bemerke hier nur Folgendes.

In der ersten Reihe seiner Versuche, Synthesen von Antimontrisulfid hat Cooke sich zum Trocknen des Produkts, wie aus später von ihm gemachten Geständnissen [4]) hervorgeht, offenbar eines stickstoffoxydulhaltigen Wasserstoffes, bereitet aus Zink und stark salpetersäurehaltiger Schwefelsäure, bedient. In diesem Gase ist das Antimontrisulfid vermuthlich bei der starken Wärmeentwickelung, welche den Uebergang aus der rothen in die graue Modification begleitet (Conversion) förmlich geröstet worden, und zwar mit Zunahme des Gewichts. Denn die (nur für einzelne Versuche) mitgetheilten Details [5]) über die Menge

[1]) Karsten's Archiv XVI, 54—58.

[2]) Verh. d. naturhist. Ver. f. Rheinl. u. Westf. XII, 223.

[3]) Ist das Atomgewicht des Antimons, Sb, 120 oder 122? Beantwortet von Dr. Friedrich Kessler, Gewerbeschuldirector. Bochum, 1879. Verlag von A. Stumpf.

[4]) Proceedings 48, 49.

[5]) Proceedings 31—35.

kohligen Rückstandes (Koke), welchen nach der Conversion die occludirte Weinsteinsäure hinterliess, würden, ohne Annahme von Gewichtszunahme, zu dem Paradoxon führen, dass die bei 130° getrocknete Weinsteinsäure bei 32 pCt. C einmal 52 pCt., ein andermal 75 pCt. Koke gegeben habe. Die Antimontrisulfidmenge ist also stets zu hoch, das Atomgewicht Sb zu niedrig gefunden worden.

Bei dieser Weise, Antimontrisulfid zu bestimmen, verliert die dritte Reihe, Analysen von Antimontrichlorid nach Sb, wo noch ausserdem die sich ergebenden Antimongehalte (nach Correction eines Druckfehlers) um 0.3 pro 100 Chlorantimon variiren (was einer Divergenz von vier Einheiten im Atomgewicht Sb, direct berechnet, entspricht) alles Zutrauen.

In der zweiten, vierten und fünften Versuchsreihe analysirt Cooke Chlor-, Brom- und Jodantimon nach den betreffenden Haloiden durch Silber, indem das Silberhaloid direct aus der weinsteinsauren Lösung, ohne vorherige Abscheidung des Antimons niedergeschlagen wird. Hier musste die Menge des Niederschlags durch Occlusion des schwer löslichen $AgSbOC_4H_4O_6$, dessen Existenz Cooke erst am Schlusse seiner ganzen Untersuchung von Neuem entdeckt, zu hoch ausfallen. Cooke lässt dessen ungeachtet die Brom- und Jodbestimmungen, welche Sb = 120 (letztere übrigens mit einer Divergenz von 1.5 Wasserstoffeinheiten) ergeben haben, in ihrem Rechte und rectificirt nur die früheren 17 Chlorbestimmungen, welche Sb = 122 gaben, durch nachträgliche zwei Chlorbestimmungen in einer (freilich in einem Exsiccator über Schwefelsäure, aber) mindestens ein halbes Jahr aufbewahrten Probe Chlorantimon. Indem Cooke aber doch keinen andern Weg wählt, sondern glaubt, die Occlusion von $AgSbOC_4H_4O_6$ durch einen „gänzlich fehlenden" Ueberschuss von Silberlösung zu vermeiden, findet er nun 0.2 pCt. Chlor weniger wie früher, und, ohne zu begründen, warum diese Differenz nicht auch von angezogenem Wasser herrühren könne, wird sie für Sauerstoff, d. h. das Chlorid für oxydhaltig erklärt, und ergiebt diese neue Analyse des Chlorantimons dann ebenfalls Sb = 120. Dieses genüge zur Charakteristik der Cooke'schen Arbeit.

Vorgenannte Untersuchungen von Schneider und von Cooke sind also die eine im Material, die andere in den Methoden hinfällig, und vermögen Nichts zu beweisen gegenüber einer Arbeit, wie sie Dexter geliefert hat. Bei dem sehr günstigen Umstande, dass hier alle Operationen in ein und demselben Gefässe vorgenommen wurden, und trotz des ungünstigen Verhältnisses, dass einem Fehler von eins pro mille Endprodukt eine Differenz von 0.58 Wasserstoffeinheiten im Atomgewicht entspricht, variirt letzteres nur zwischen 122.24 und 122.48. Auch den anderen Versuchen gegenüber vielleicht geringen Spielraum in der Substanzmenge, 1.5 bis 3.3 g finde ich unbedenklich, da

gerade die höchste Menge wieder das mittlere Atomgewicht liefert. Endlich hat Dexter, wie man bei aufmerksamem Nachlesen seiner Abhandlung bemerken wird, vollkommen logisch die Abwesenheit der von anderen Seiten als möglich behaupteten Verunreinigung des Endproduktes durch Antimontrioxyd nachgewiesen. Durch die Untersuchung von Dexter ist daher meiner Ansicht nach Sb = 122.3 völlig gesichert.

Die Bestimmung von Dumas kann angefochten werden, wenn man bedenkt, dass beim Titriren der weinsteinsauren Lösung des Antimontrichlorid mit Silbernitrat auch gleich anfänglich das schwer lösliche $AgSbOC_4H_4O_6$ occludirt, und dadurch der Silberverbrauch erhöht worden sein kann. Nach vergleichenden Versuchen, welche ich in dieser Richtung, allerdings nur für eine bestimmte Verdünnung (0.8 g Antimon in 300 Wasser) vorgenommen habe, könnte dadurch der Silberverbrauch um 1.12 pro mille Silber erhöht und daher das Atomgewicht Sb um 0.25 Wasserstoffeinheiten zu niedrig gefunden sein. (Wenn man Chlor-, Brom- oder Jodantimon mit Silber analysirt oder titrirt, so entspricht einem Fehler von eins pro mille Silberhaloid oder Silber eine Differenz von beziehungsweise 0.23, 0.36 oder 0.50 Wasserstoffeinheiten im Atomgewicht.) Gestattet man diese Correction, so rectificirt sich die Zahl von Dumas auf Sb = 122.25, kommt also der von Dexter möglichst nahe. Der Einwurf, das Dumas' Antimontrichlorid durch Antimontrioxyd verunreinigt gewesen, scheint mir nicht haltbar, da Dumas generell die durch Wasser zersetzbaren Chloride, also wohl auch das Antimontrichlorid zuvor in trocknem Chlorwasserstoff erhitzte.

Bezüglich meiner Bestimmung verweise ich auf meine frühere Abhandlung. Einwände von geringerer Bedeutung, welche dagegen erhoben werden könnten, habe ich durch neue qualitative und quantitative Versuche, deren Mittheilung hier zu weit führen würde, und welche ich ausführlich in meiner oben genannten Schrift beschrieben habe, widerlegt.

Das Atomgewicht des Antimons kann also nach den übereinstimmenden Resultaten von Dexter, Dumas und mir für O = 16, Sb = 122.3, oder für H = 1, O = 15.96, Sb = 122, wie bisher, unbedenklich angenommen werden.

Bochum, im April 1879.

255. C. Fahlberg: Ueber das flüssige Toluolsulfochlorid und die sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfosäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einem Aufsatze wird von H. Beckurts[1]) auf die Existenz einer dritten Toluolsulfosäure hingewiesen, die angeblich in dem Gemisch nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol sich befinden soll. Obwohl seine Säure Unterschiede zeigt, die nicht durch die bekannte Toluolparasulfosäure oder die Toluolorthosulfosäure zu erklären sind, so versäumt er doch aus ihr die Oxybenzoësäure darzustellen und ihre Constitution klar zu legen. Es durfte dieses um so mehr befremden, da er keine Gründe angiebt, die ihn daran verhinderten. Wohl giebt er seiner Säure den Namen Toluolmetasulfosäure und hält sie für identisch mit der von Müller[2]), Pagel[3]) und v. Pechmann[4]) erhaltenen.

Es lag in meiner Absicht, nachdem ich in den Besitz von grösseren Mengen flüssigen Toluolsulfochlorids gekommen war, eine Wiederholung dieser Arbeit vorzunehmen; zunächst, um mich selbst von der Existenz der Toluolmetasulfosäure zu überzeugen und dann das Amid von Beckurts Schmp. 104—105° auf sein Verhalten zu übermangansaurem Kalium zu studiren.

Das Verfahren, das ich einschlug, war genau dasselbe, das Beckurts befolgt hat, d. h. ich bereitete mir das flüssige Toluolsulfochlorid und hieraus die Amide in der von ihm angegebenen Weise, nur verfuhr ich bei der Trennung der Amide etwas anders. Nach ihm löst sich Toluolorthosulfamid schwerer in Wasser als das Amid vom Schmelzpunkt 104—105°; danach durfte Wasser dieselben Dienste leisten wie Alkohol, den Beckurts mit Vortheil bei seiner Trennung verwandte.

Das Verfahren, die Amide zu trennen, war folgendes. Behandelt man das sorgfältig mit Wasser gewaschene, flüssige Toluolsulfochlorid[5]) mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak und lässt das Reactionsgemisch erkalten, so resultirt:

---

[1]) Diese Berichte X, 943.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 169, 47.

[3]) Ebendaselbst 176, 291.

[4]) Ebendaselbst 173, 202.

[5]) Das flüssige Toluolsulfochlorid wurde, wie es Beckurts angiebt, durch wiederholte Abkühlung und Filtration vom festen Toluolparasulfochlorid getrennt.

I.

Eine Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen, festen Amid, bestehend aus Ammoniak, Chlorammonium und einer noch nicht untersuchten organischen, Verbindung, die eingeengt ein braun aussehendes Oel ausschied. Dieses Oel wurde unter Anwendung von Knochenkohle gereinigt und gab endlich, nachdem die Operation zwei- bis dreimal wiederholt wurde, ein schneeweiss aussehendes, festes Produkt, das aus langen, feinen, seideglänzenden Nadeln bestand und einen Schmelzpunkt von 186 bis 187° zeigte. Mehrmals umkrystallisirt, blieb der Schmelzpunkt constant. Ich bezeichne diese Verbindung als Amid 186—187° und da es mit Blomstrand's Toluoldisulfamid identisch ist, auch als Toluoldisulfamid.

II.

Ein festes, gelblich aussehendes, allem Anschein nach gemischtes Amid. Dieses Amid wurde einer fractionirten Lösung unterworfen, wobei nur ein Theil der angewandten Substanz in Lösung ging, und zwar der leichter lösliche Theil *a*, während der ungelöst gebliebene Theil, hauptsächlich Toluolorthosulfamid in der Fraction *b* zurückblieb. Die beiden Fractionen wurden für sich verarbeitet.

b.

Wurde aus Wasser unter Anwendung von Knochenkohle zweimal umkrystallisirt, worauf sogleich ein reines, aus harten, langen Nadeln bestehendes Amid, Schmelzpunkt 153—154° auskrystallisirte. Mit Aetzkali geschmolzen, wurde reine Salicylsäure, Schmelzpunkt 156° erhalten; dieses bestätigte auch Eisenchlorid vollkommen. Mehrmals umkrystallisirt, blieb der Schmelzpunkt constant. Es war reines Toluolorthosulfamid.

a.

Aus der abfiltrirten, heissen Lösung schied sich ein Amid vom Schmelzpunkt 125° aus. Dieses wurde abermals wie unter II in Fractionen getheilt: *α* die Lösung und *β* den ungelösten Theil.

β.

Wurde aus Wasser (mit Knochenkohle entfärbt) umkrystallisirt, Schmelzpunkt 136°. Zum zweitenmal mit Knochenkohle gekocht, Schmelzpunkt 150—152°. Aus Wasser umkrystallisirt, Schmelzpunkt 153—154°.

Dieses war noch reines Toluolorthosulfamid.

α.

Aus der abfiltrirten, heissen Lösung schied sich ein Amid vom Schmelzpunkt 120° aus. Mit Knochenkohle entfärbt, Schmelzpunkt 115°; noch zweimal mit Knochenkohle: erstes Mal Schmelzpunkt 110°, letztes Mal 108°. Aus Wasser umkrystallisirt, blieb der Schmelzpunkt constant. Es war also das Beckurts'sche Toluolmetasulfamid.

Da das Toluolorthosulfamid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so dürften die Mutterlaugen von den verschiedenen Krystallisationen noch Amid 104—105° resp. 108° enthalten. Die eingedampften Lösungen gaben auch noch reichlich ein Amid vom Schmelzpunkt 105°.

Es wurden bei dieser Trennung drei Amide von verschiedenen, für sich constant bleibenden Schmelzpunkten erhalten.

150 g flüssiges Toluolsulfochlorid lieferten:

circa 15 g Toluoldisulfamid Schmp. 186—187°.

- 15 - Beckurts'sches Amid Schmp. 104—105° resp. 108°.

- 100 - Toluolorthosulfamid Schmp. 153—154°.

Bei der Analyse lieferte das Amid 186—187°:

	Gefunden	Toluoldisulfamid verlangt
N	11.00 pCt.	11.20 pCt.
S	25.50 -	25.60 - .

Amid 104—105 resp. 108°:

	Gefunden	Toluolmonosulfamid verlangt
N	8.40 pCt.	8.18 pCt.
S	18.85 -	18.71 - .

Amid 153—154°:

	Gefunden	Toluolmonosulfamid verlangt
N	8.21 pCt.	8.18 pCt.
S	18.72 -	18.71 - .

Da es in meiner Absicht lag, die drei verschiedenen Amide auf ihr Verhalten zu übermangansaurem Kalium zu prüfen, und Amid 153—154° in Gemeinschaft mit Hrn. Remsen[1]) zunächst einem genaueren Studium unterworfen wurde, so musste die Oxydation der beiden anderen Amide einstweilen aufgegeben werden. Inzwischen habe ich nun auch die Oxydation des Beckurts'schen Amids zu Ende geführt, wovon aber die Resultate ganz unerwarteter Art sind, sobald man an der Richtigkeit der Angaben von Beckurts festhält.

Es wurde Amid 104—105° resp. 108° in einem geräumigen Kolben, in derselben Weise, wie bei der Oxydation des Orthosulfamids angegeben, mit dem vierfachen Gewichte übermangansauren Kaliums oxydirt. Die oxydirte Lösung wurde bis auf $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ des ursprünglichen Volums eingedampft. Bevor ich Salzsäure zusetzte, schmeckte die Lösung angenehm süss, und ich erkannte, wenn mich nicht auch andere Reactionen desselben belehrt hätten, dass Anhydroorthosulfaminbenzoësäure mit ein Produkt der Oxydation gewesen sein musste. Dieses unerwartete Resultat hatte eine Trennung von drei verschiedenen Produkten zur Folge, die sich von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid sehr leicht ableiten lassen.

Auf Zusatz von Salzsäure wurde zunächst die Parasulfaminbenzoësäure gefällt, die ich an ihren charakteristischen Eigenschaften und der ausschliesslichen Bildung von Paraoxybenzoësäure daraus leicht erkannte. Hierauf wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne

[1]) Diese Berichte XII, 469.

verdampft und der Rückstand mittelst Alkohol ausgezogen; nachdem der Alkohol verdampft war, hinterblieb ein angenehm süss schmeckender Körper, der alle Eigenschaften der Anhydroorthosulfaminbenzoësäure zeigte. Durch die Darstellung von Salicylsäure beseitigte ich jeden Zweifel. Nach dem alkoholischen Auszuge konnte ich auch im Rückstande das saure Kaliumsalz durch sein Verhalten, in Wasser schwerer löslich zu sein als Chlorkalium, verhältnissmässig leicht von letzterem Salze trennen. Dieses saure Kaliumsalz gab ebenfalls Salicylsäure (Schmp. 156°).

Es hatten sich also drei Produkte gebildet: Die Parasulfaminbenzoësäure, die Anhydroorthosulfaminbenzoësäure und das saure Kaliumsalz der Orthosulfobenzoësäure. Das Beckurts'sche Amid konnte schon jetzt als ein Gemenge von Parasulfamid und Orthosulfamid angesehen werden, wenn ich mich nicht noch hätte überzeugen wollen, ob auch ganz reines Orthoamid und Paraamid bei der fractionirten Krystallisation ein Amid 104—105° resp. 108° liefern würden.

In der That gelang es mir nicht, aus einer Lösung, die Toluolparasulfamid (Schmp. 136°) und Toluolorthosulfamid (Schmp. 153°) zu gleichen Theilen enthielt, wieder Parasulfamid und Orthosulfamid zu trennen. Es bilden sich Gemenge mit nahezu constanten Schmelzpunkten, die ungefähr bei 120° und 108° liegen und aus denen sich durch wiederholte Krystallisation weder Toluolparasulfamid noch Toluolorthosulfamid rein isoliren lassen.

Ich bemerke hierzu, dass das gemischte Amid 120° in feinen Nadeln und Amid 108° in Nadeln und Blättchen krystallisirt, was auch für letzteres mit der Beobachtung übereinstimmt, die Beckurts am Amid 104—105° gemacht hat. Hiernach darf es keinem Zweifel unterliegen, dass das sogenannte Beckurts'sche Toluolmetasulfamid aus einem Gemenge von Toluolparasulfamid und Toluolorthosulfamid besteht.

Das Amid Schmp. 186—187° habe ich mit dem Toluoldisulfamid von C. W. Blomstrand[1]) verglichen und es damit identisch gefunden. Es hat das Vorkommen von Toluoldisulfamid im rohen Gemisch nach der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol insofern Interesse, als Forscher vor mir grosse Schwierigkeiten hatten, eine zweite Sulfogruppe in das Toluol einzuführen. So stellte z. B. C. Senhofer[2]) durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure und Schwefelsäure auf Toluol eine Toluoldisulfosäure dar, die hernach nicht mit der Toluoldisulfosäure von Blomstrand[3]), aus Toluol und Schwefel-

[1]) Diese Berichte V, 1084.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 164, 126.
[3]) Diese Berichte V, 1084.

säure bei 160° erhalten, identisch war. Dass bisher aus dem flüssigen Toluolsulfochlorid kein Toluoldisulfoamid erhalten worden ist, muss wohl seinen Grund darin gehabt haben, dass die Eigenschaften des Toluoldisulfamids Schmp. 186—187° noch nicht bekannt waren. Nach meinen Beobachtungen ist es sehr leicht in Ammoniak löslich; es findet sich daher nur in der Lösung und nicht unter den festen Toluolmonosulfamiden, wenn das flüssige Toluolsulfochlorid mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht wird. Es ist mit beachtenswerth, dass das Toluoldisulfochlorid, welches nach Blomstrand erst bei 51—52° schmelzen soll, nicht im festen, sondern im flüssigen Toluolsulfochlorid anzutreffen ist.

Ich bin im Augenblick damit beschäftigt, die Oxydationsprodukte des Toluoldisulfamids genau zu studiren, um möglichenfalls hier eine Analogie mit der Oxydation des Toluolorthosulfamids zu finden; desgleichen habe ich die Absicht, vom Toluoldicyan, aus toluoldisulfosaurem Kalium und Cyankalium dargestellt, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin, zu einer Dicarbonsäure und schliesslich Tricarbonsäure, die vielleicht mit der Trimellithsäure identisch sein wird, zu kommen.

Ich erwähne noch eine Reaction, mittelst der es mir gelungen ist, mit Leichtigkeit die zweite Sulfogruppe in das Toluol einzuführen, und die sich vielleicht auch auf andere Kohlenwasserstoffe anwenden lassen wird. Dieselbe beruht darauf, dass Toluolmonosulfochlorid sich in der Hitze mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure nach folgender Gleichung umsetzt:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\SO_2Cl\end{cases} + SO_4H_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_2OH\\SO_2OH\end{cases} + HCl.$$

Auf diese Weise ist es mir gelungen, fast quantitativ das feste Toluolparasulfochlorid in nur eine Toluoldisulfosäure überzuführen. Diese Disulfosäure liefert ebenfalls ein Amid Schmp. 186—187° (uncorr.).

Noch erübrigt es, das flüssige Toluolsulfochlorid getrennt auf Disulfosäure zu verarbeiten und für die Bildung der von Blomstrand beobachteten zweiten Disulfosäure eine Erklärung zu finden. Es ist vielleicht möglich, dass sich die zweite Toluoldisulfosäure direct aus dem Toluolorthosulfochlorid bilden wird, wenn dieselben Bedingungen wie beim Toluolparasulfochlorid auch hier befolgt werden.

Sobald ich wieder im Besitze von flüssigem Toluolsulfochlorid bin, werde ich auch mit Hilfe der oben angeführten Reaction diese Arbeit aufnehmen.

Baltimore, Ver. St. Amerika, den 5. Mai 1879.

256. C. Böttinger: Zur Kenntniss des Benzalsulfids und des Sulfobenzaldehyds.

[Mitgetheilt aus dem chem. Laborat. der techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere Kenntnisse von geschwefelten Aldehyden sind verhältnissmässig gering. Namentlich fehlen in der Literatur Angaben über das Verhalten dieser Körper bei solchen Reactionen, welche bei den gewöhnlichen Aldehyden gewissermassen als „Charakterreactionen" anzusehen sind. Und doch dürften Versuche in dieser Hinsicht einiges Interesse beanspruchen, da dieselben durchaus geeignet sind, unsere Ansichten von der Natur des Schwefels [1]) zu erweitern, denn beide Körperklassen unterscheiden sich nur durch den Gehalt der Gruppen

$$\equiv C = O \qquad \equiv C = S$$

(wenigstens nach heutiger Auffassung) von einander. Aus diesem Grunde habe ich am Schluse meines Aufsatzes: „Umwandlung von Acetaldehyd in Mercaptan [2])," mitgetheilt, dass ich den geschwefelten Benzaldehyd in Bezug auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel, als auch gegen Blausäure und Salzsäure zu untersuchen gedächte. Die Arbeit ist jetzt zu einem gewissen Abschluss gelangt und erlaube ich mir das Folgende mitzutheilen.

Die in der Ueberschrift enthaltenen Namen beziehen sich auf zwei verschiedene Substanzen. Ich finde es zweckmässig, den Körper, welcher sich aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erzeugen läset, „Benzalsulfid", die aus Bittermandelöl bei Behandlung mit Chlorwasserstoff darstellbare Substanz „Sulfobenzaldehyd" zu nennen.

I. Benzalsulfid.

Dieser Körper ist meines Wissens zuletzt von M. Fleischer [3]) beschrieben worden. Derselbe erhielt ihn bei der Wechselzersetzung von Benzalchlorid und einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat. Ich fand es, des ruhigen Verlaufs der Reaction wegen, zweck-

---

[1]) Da unsere theoretischen Kenntnisse nur durch fortgesetztes Vergleichen der Körperklassen eine Erweiterung erfahren, erlaube ich mir auf ein sehr interessantes Verhältniss hinzuweisen, bemerke aber ausdrücklich, dass ich demselben zur Zeit einen tieferen Werth beizulegen nicht geneigt bin. Fasst man das Schwefelatom als Doppelatom $(s\,s)^{VI} = 32$ auf, welches 6 freie Affinitäten besitzt (die ihrerseits nicht gleiche Stärke oder gleiches Vorzeichen zu haben brauchen; van't Hoff, Ansichten über org. Chemie), so lassen sich die einfachen Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen in zwei parallele Reihen einordnen. Die Eigenschaften der Glieder der einen Reihe wiederholen sich in der anderen Reihe, sie sind nur gradweise verschieden.

Oxalsäure, Glyoxylsäure, Glycolsäure, Glyoxal . . . Acetylen,
Schwefelsäure, Schweflige Säure, Hydroschweflige Säure, Schwefelwasserstoff.

[2]) Diese Berichte XI, 2203.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 140, 284.

mässiger, eine wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat anzuwenden und fügte, um erstere zu beschleunigen, der schwach siedenden Mischung portionenweise Alkohol zu. Unter diesen Umständen wurde der Operation ein rascher aber ruhiger Verlauf gesichert. Dieselbe war nach etwa 5 Stunden vollkommen beendigt. Schon während des Kochens schied sich aus der Flüssigkeit eine weisse Masse ab, deren Menge sich beim Abkühlen erheblich vermehrte. Die Abscheidung bestand aus einem Gemisch von Chlorkalium und Benzalsulfid, welches mittelst Wasser leicht zerlegt werden konnte. Das Benzalsulfid wurde von einem röthlich gefärbten Oele am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von 3 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether getrennt, besass die Eigenschaften, welche von M. Fleischer mitgetheilt worden sind, schmolz aber erst bei 70—71°. Nach Fleischer soll der Schmelzpunkt des Körpers bei 68—70° liegen.

Das Benzalsulfid schmolz beim Erwärmen mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natrium, löste sich aber in derselben nicht auf. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Benzalsulfid unverändert und vollständig als weisse Masse ab.

Das Benzalsulfid löste sich sehr leicht in reinem Bittermandelöl auf. Wurde das Erstere in nicht ganz reinem Zustande angewendet, so blieb es lange gelöst, schied sich alsdann zunächt in der Form eines Teiges aus und konnte nur schwer von hartnäckig anhaftendem Bittermandelöl befreit werden. Reines Benzalsulfid krystallisirte indesen aus Bittermandelöl und konnte leicht von demselben befreit werden. Als Benzalsulfid mit Bittermandelöl 1¼ Stunden auf 135° erwärmt wurde bildete sich kein Additionsprodukt. Es wurden zu diesem Versuche angewendet 2.1 g Benzalsulfid, 2 g Bittermandelöl und 10 g Alkohol, es wurden zurückgewonnen 2 g unverändertes Benzalsulfid.

Eine alkoholische Lösung von Benzalsulfid wurde acht Stunden lang mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht. Das Benzalsulfid erlitt hierdurch keine wesentliche Veränderung, sondern färbte sich nur etwas roth.

Die alkoholische Lösung des Benzalsulfids wurde mit fast absoluter Blausäure versetzt und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Da die Flüssigkeit nichts Festes auschied, wurde Salzsäure zugefügt und noch längere Zeit gelinde gekocht. Das Benzalsulfid erlitt auch unter diesen Umständen keine Veränderung. Es liess sich vielmehr in fast quantitativer Menge zurückgewinnen und hatte sich nur etwas röthlich gefärbt.

Als Benzalsulfid mit einer concentrirten Kalihydratlösung in einer Retorte gekocht wurde, verflüchtigten sich nur sehr geringe Mengen eines unangenehm riechenden Körpers. Das auf der Kalilauge schwimmende Benzalsulfid erstarrte beim Erkalten der Flüssigkeit vollständig. Anders gestaltete sich die Sache als Benzalsulfid mit

concentrirter Kalilauge (30 pCt.) in einer Silberschale unter stetem Umrühren erwärmt wurde. Es entwichen mit zunehmender Concentration der Flüssigkeit unangenehm riechende Dämpfe und färbte sich das auf der Kalilauge schwimmende Benzalsulfid intensiv roth. In dem Momente, in welchem die Kalilauge den Krystallisationspunkt erreicht hatte, erfolgte eine sehr lebhafte Reaction und verwandelte sich die ganze Masse in einen gelb gefärbten Brei glimmerartig glänzender Blättchen.

Die Schmelze wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Schwefelsäure ausgesäuert. Es entwich Schwefelwasserstoff in grosser Menge und fiel ein Oel aus, welches einen unangenehmen Geruch besass, welcher entfernt an Benzylchlorid erinnert. Das Oel wurde mit Aether geschütttelt, die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand bildete eine grauliche, mit Oel durchtränkte, widerlich riechende Krystallmasse.

Die Substanz löste sich nicht vollkommen in wässerigem Ammoniak auf. Die Lösung schied nach einigem Stehen weisse Massen ab, enthielt aber zugleich Benzoësäure. Die Säure wurde sublimirt. Sie schmolz bei 119°.

Ohne die Benzoësäure weiter zu beachten, wurde die Hauptmasse des Produktes mit Wasser destillirt. Es entwichen reichliche Mengen eines widerlich riechenden, farblosen, stark lichtbrechenden Oeles. Im Kolben blieb eine mit Wasserdämpfen schwer zu verflüchtigende, geschmolzene Masse zurück. Das Gefäss wurde unter Umschütteln rasch abgekühlt, wodurch sich die Flüssigkeit mit einem glänzenden Krystallbrei durchsetzte. Der Letztere wurde in Aether aufgenommen, der Aether verjagt, und der Rückstand aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die Lösung schied weisse, bei 67° schmelzende Krystalle ab, welche Benzylbisulfid waren. Dieselben lieferten beim Erwärmen mit Wasser und Zinkstaub Benzylzinkmercaptid, welches beim Ansäuern mit Schwefelsäure Ströme von Benzylmercaptan entwickelte.

Auch das vorhin erwähnte, mit Wasserdämpfen flüchtige, übelriechende Oel wurde zunächst in Aether und nach dem Verjagen desselben in Alkohol aufgenommen. Diese Lösung erwärmte sich beim Schütteln mit Quecksilberoxyd und erstarrte zu einem weissen Krystallbrei, welcher nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol die langen, glänzenden Nadeln des Benzylquecksilbermercaptids lieferte. Das Oel war demnach Benzylmercaptan.

Das beschriebene Verfahren lieferte eine sehr befriedigende Ausbeute an Benzylmercaptan resp. Benzyldisulfid. Benzoësäure [1]) wurde indessen in so geringer Menge gefunden, dass ich es nicht wage, die

[1]) Die von M. Fleischer l. c. beschriebene Säure $C_6H_5 \begin{smallmatrix} -S \\ OH \end{smallmatrix}$ entstand nicht.

Reaction als das Analogen der Umwandlung von Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure anzusprechen. Aber ich hege die sichere Erwartung, dass alle aromatischen, gewefelten Aldehyde ein entsprechendes Verhalten zeigen werden.

II. Sulfobenzaldehyd.

Dieser Körper ist zuletzt von H. Klinger[1]) beschrieben worden. Dieser Chemiker versprach auch einen Bericht über die Substanzen zu erstatten, welche zugleich mit dem Sulfobenzaldehyd entstehen und in den alkoholischen Mutterlaugen aufgelöst bleiben, weshalb ich hierüber nur das zum Verständniss Nöthige erwähnen werde.

Der Sulfobenzaldehyd besass die von Klinger beschriebenen Eigenschaften. Zunächst fiel beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Bittermandelöls ein fester, dann ein öliger Körper aus. Beide vermengten sich zu einer röthlichen Substanz von halbfester Beschaffenheit, welche dieselbe auch nach dem Entfernen aus der Flüssigkeit und nach öfterem Auskochen mit Alkohol beibehielt. Der Körper ähnelte in den physikalischen Eigenschaften der Muskelfaser. Er roch stark nach Bittermandelöl.

Eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, alkoholische Lösung von Bittermandelöl, aus welcher sich eine gewisse Menge des festen Sulfaldehyds ausgeschieden hatte, wurde längere Zeit stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Alkohols fiel ein röthlich gefärbtes Oel aus, welches sich über dem festen Sulfaldehyd ablagerte. Als der Letztere mit einem Glasstabe gerieben wurde, löste er sich in dem überstehenden Oele vollständig auf. Diese Lösung sonderte sich zwar auf Zusatz von Alkohol und nach längerem Stehen wieder in zwei Schichten, aber keine derselben erlangte wiederum feste Beschaffenheit. Diese Beobachtung drängte mir die Vermuthung auf, dass der Sulfobenzaldehyd seine unangenehmen Eigenschaften der Beimengung eines Additionsproduktes[2]) $C_7H_6O + C_7H_6S$ verdankte.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Körper war wiederholt mit Alkohol ausgekocht und theilweise aus hochsiedendem Benzol umkrystallisirt worden.

Der Sulfobenzaldehyd löste sich nicht in einer warmen, concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natrium. Er schmolz, erstarrte aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder zu einem röthlichen, oberflächlich erhärteten Klumpen. Der Körper hatte in Folge der Operation eine bedeutende Menge, aber doch nicht den ganzen Gehalt an Bittermandelöl an das saure schwefligsaure Salz abgegeben. Das Bittermandelöl wurde aus seiner Verbindung mit saurem, schwefligsauren Natrium abgeschieden.

[1]) Diese Berichte IX, 1895 und X, 1877.
[2]) Siehe Benzalsulfid.

Der Sulfobenzaldehyd löste sich selbst in grossen Massen siedenden Alkohols nicht oder doch nur in geringer Menge auf. Ich erwärmte den Körper mit einer alkoholischen Lösung von absoluter Blausäure, fand aber, dass er nicht wesentlich verändert wurde. In nur geringem Grade schien er angegriffen zu werden, als der Flüssigkeit noch concentrirte Salzsäure beigemischt und das Erwärmen tagelang fortgesetzt wurde. Die alkoholisch-salzsaure Lösung enthielt neben unveränderter Blausäure deren Zersetzungsprodukte, etwas Bittermandelöl, sowie Spuren eines unangehm riechenden Oeles. Der ungelöst gebliebene Sulfobenzaldehyd zeigte sich bedeckt mit zahllosen, weissen Sternchen, welche aus dem von Klinger entdeckten, polymeren Sulfobenzaldehyd [1]) bestanden. Dieser Körper krystallisirte aus siedendem Alkohol in langen, bei 224° schmelzenden Nadeln. Nach Klinger soll der Körper bei 225—226° schmelzen.

Als der Sulfobenzaldehyd mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) auf 150° erhitzt wurde, fand allerdings Reduction aber auch zugleich so tief gehende Zersetzung statt, dass die Versuche zu keinen günstigen Resultaten führten und deshalb bald aufgegeben werden mussten. In Anbetracht des Verhaltens des Benzylmercaptans, Benzyldisulfids in höheren Temperaturen liess sich auch kein günstiger Erfolg erwarten. Das Reactionsprodukt wurde mit Natronlauge entfärbt und mit Wasser destillirt. Sehr kleine Mengen eines farblosen, widerlich riechenden Oeles gingen über. Das Letztere wurde in Aether aufgenommen und der Aether verdunstet. Der Rückstand bildete eine nach dem Reinigen farb- und geruchlose Masse, welche bei 118—119° schmolz. Von diesem Körper erhielt ich nur sehr kleine Mengen, derselbe war nicht Stilben, denn seine ätherische Lösung lieferte mit Brom keinen Niederschlag.

Günstigere Resultate lieferte mir die Behandlung des Sulfobenzaldehyds mit Kalilauge. Ich fasse dieselben in Kürze zusammen. Der Sulfobenzaldehyd löste sich schon in erwärmter, 30 procentiger Kalilauge unter Hinterlassung kleiner Mengen gelbbrauner Flocken auf. Das weitere Verfahren ist bereits beim Benzalsulfid beschrieben worden. Es waren dieselben Körper, auch ziemlich grosse Mengen Benzoësäure entstanden, doch vermag der letzterwähnte Umstand meine früher geäusserte Meinung über der Process nicht zu ändern, da die Säure theilweise auch dem Bittermandelöl, welches dem Sulfobenzaldehyd anhaftete, entstammen konnte.

Braunschweig, 17. Mai 1879.

[1]) Der Körper findet sich auch in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Sulfobenzaldehyds.

257. G. Lunge: Ueber das Verhalten der Säuren des Stickstoffs zur Schwefelsäure.

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folgendem erlaube ich mir die Resultate einer Untersuchung zusammenzufassen, welche obigen Gegenstand an der Hand sehr zahlreicher quantitativer Analysen behandelt, und welche in Dingler's Polytechnischem Journale veröffentlicht werden wird. Die folgenden Sätze sind allerdings zum Theile nicht neu, sondern bestätigen insoweit nur die älteren, mehr qualitativen Arbeiten, namentlich diejenigen von Cl. Winkler und R. Weber; zum Theil aber ergänzen sie diese älteren Arbeiten durch neue Resultate, und klären zwischen ihnen vorhandene, anscheinende Widersprüche auf. Die Untersalpetersäure wurde stets in condensirtem Zustande und beinahe völlig rein angewendet, was, wie überhaupt alle übrigen Umstände, durch Analysen controlirt wurde.

1) Die Untersalpetersäure kann als solche unter gewöhnlichen Umständen in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in salpetrige Säure, welche mit einem Theile der Schwefelsäure sofort Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystalle) giebt, und Salpetersäure, welche sich als solche auflöst, nach folgender Gleichung:

$$N_2O_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)(ONO) + NO_3H.$$

2) Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf; jedoch nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche man als Sättigungscapacität der Schwefelsäure für Nitrosylschwefelsäure bezeichnen kann, und welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Diese Grenze ist z. B. für Säure von 1.84 V.-G. bei einem Gehalte von 55.34 mg N_2O_3 = 185 mg $(SO_2(OH)(NO_2))$ auf 1 ccm noch nicht erreicht.

3) Ueber diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche natürlich bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei einem höheren Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt; dies war z. B. der Fall bei Säure von 1.887 V.-G. (aus reiner Schwefelsäure von 1.84 bereitet), welche auf 1 ccm

$$147 \text{ mg } N_2O_3 = 372 \text{ mg } SO_2(OH)(NO_2)$$

enthielt, aber auch schon bei Säure von 1.706 V.-G., welche auf 1 ccm nur 56.7 mg N_2O_3 = 190 mg $(SO_2(OH)(NO_2))$ enthielt. Da auch solche Säuren bei längerem Kochen farblos werden, so scheint der Ueberschuss von Nitrosylschwefelsäure einigermassen lose gebunden zu sein; die Temperatur des Wasserbades scheint ihn jedoch noch nicht zu afficiren.

4) Der von Winkler beobachtete Zustand, wo eine Mischung von 66 grädiger Schwefelsäure und Untersalpetersäure schon in der Kälte gelbrothe Farbe zeigte, rothe Dämpfe ausstiess und beim Erwärmen stürmische Entwickelung von Untersalpetersäure stattfand,

wo man also noch unveränderte Untersalpetersäure annehmen muss, kann augenscheinlich erst stattfinden, wenn das Gemenge weit mehr Untersalpetersäure enthält, als das stärkste oben erwähnte, oder je in der Schwefelsäurefabrikation vorkommende. Viele Versuche mit längerem Erwärmen im Wasserbade beweisen mit Sicherheit die Abwesenheit von freier Untersalpetersäure in allen untersuchten Fällen. In verdünnteren Säuren ist diese noch weniger anzunehmen, und es ist daher unstatthaft, sie bei Analysen aufzuführen.

5) Alle Nitrosen, d. i. Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure (Kammerkrystallen) in Schwefelsäure, gleichgültig ob diese daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkte eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Diesen Farbenwechsel kann man beliebig oft wiederholen; er deutet kaum auf eine Lockerung der Verbindung hin, da ja diese auch bei viel höherer Temperatur grosse Beständigkeit zeigt, sondern lässt sich wohl eher mit der Intensitätserhöhung der Farbe von Eisenchlorid beim Erwärmen vergleichen.

6) Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkt der Schwefelsäure sehr gross, wenn die Concentration der letzteren nicht unter 1.70 V.-G. fällt. Es geht zwar beim Kochen stets Stickstoff verloren, und zwar um so mehr, je weniger concentrirt die Säure ist; aber wenn man in der Art kocht, dass die entweichenden Dämpfe sich nicht condensiren und zurückfliessen können, so findet man selbst bei Säure von 1.65 V.-G. noch Nitrosylschwefelsäure im Rückstand. Wenn aber die Dämpfe condensirt werden und zurückfliessen, so tritt bei Säuren von 1.80 an und in steigendem Maasse bei zunehmender Verdünnung, wo das Condensat höchst verdünnte Säure oder selbst reines Wasser ist, ein bedeutender Verlust durch Denitrirung ein.

7) Bis zu einer Concentration von 1.65 V.-G. herab ist die Verwandtschaft zu salpetriger Säure, d. h. die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure, so gross, dass die daneben vorhandene Salpetersäure, sei sie als solche zugesetzt oder durch Zerlegung von Untersalpetersäure entstanden, unter Sauerstoffabgabe reducirt und zur Bildung von nitroser Schwefelsäure verwendet wird. Bei Säure von 1.71 V.-G. und stärkeren findet diese Umwandlung schon nach kurzem Kochen fast vollständig statt, bei 1.65 V.-G. nur noch unvollständig. Dies ist ein weiteres Argument gegen das Vorhandensein von Untersalpetersäure in der Lösung.

8) Unter 1.65 V.-G. ist die Nitrosylschwefelsäure schon so wenig beständig, dass z. B. aus Säure von 1.6 V.-G. etwas davon (allerdings nur wenige Procent) beim Erwärmen im Wasserbade, und das meiste, aber nicht alles, bei kurzem Kochen fortgeht. Bei Säure von

1.5 V.-G. tritt augenscheinlich schon in der Kälte theilweise Zersetzung der zugesetzten salpetrigen Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd ein, aber bei einstündigem Erwärmen im Wasserbade bleiben doch noch erhebliche Mengen von Nitrosylschwefelsäure unzersetzt, während ein anderer Theil in Salpetersäure übergegangen ist. Beim Kochen geht erstere völlig verloren. In Folge der sehr geringen Sättigungscapacität einer Schwefelsäure von 1.5 V.-G. für Nitrosylschwefelsäure ist neben dieser in der Kälte jedenfalls schon freie salpetrige Säure anwesend. Bei noch schwächeren Säuren tritt dies natürlich in erhöhtem Maasse ein; es ist jedoch wahrscheinlich, dass selbst sehr verdünnte Schwefelsäure in der Kälte ein wenig Nitrosylschwefelsäure enthalten kann, wenn reducirende Einflüsse abwesend sind.

9) Die neben der Nitrosylschwefelsäure vorhandene Salpetersäure bleibt auch in verdünnten Säuren (von 1.5 V.-G. und darunter) selbst bei längerem Kochen noch grossentheils in der Flüssigkeit zurück. Wenn also die Nitrosen aus dem Gay-Lussac'schen Absorptionsthurme der Schwefelsäurefabriken durch fehlerhaften Betrieb neben salpetriger Säure auch Salpetersäure enthalten, so ist an eine vollständige Denitrirung derselben durch heisses Wasser oder Dampf, wobei man wohl nie unter 48^0 B = 1.5 V.-G. geht, nicht zu denken; diese ist nur durch reducirende Agentien möglich, also im Grossen durch schweflige Säure im Gloverthurm, im Kleinen durch Quecksilber im Nitrometer. Man kann in letzterem recht deutlich sehen, wie viel schwieriger und langsamer auch hier die Denitrirung erfolgt, wenn Salpetersäure zugegen ist.

10) Die Tendenz zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so stark, dass selbst bei sehr grosser gleichzeitiger Zufuhr von Luft, also von Sauerstoff, während des Einleitens von salpetriger Säure, ebenso wie desjenigen von Stickoxyd, in Schwefelsäure sich keine Oxydation zu N_2O_4 oder NO_3H wahrnehmen lässt.

11) Salpetrige Säure lässt sich durch Natronlauge nicht ohne Verlust absorbiren, weil dabei eine theilweise Spaltung in Salpetersäure und Stickoxyd stattfindet.

12) Die violette Färbung, welche sich bei der Einwirkung reducirender Agentien auf nitrose Säure zeigt, rührt von einer Auflösung von Stickoxyd in solcher Säure her, und ist möglicherweise einer sehr unbeständigen Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche zwischen NO und N_2O_3 steht, zuzuschreiben.

Das Nähere über diesen Gegenstand, sowie über die übrigen berührten Punkte, wird in der am Eingange erwähnten ausführlichen Abhandlung enthalten sein.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

258. O. Wallach und H. Bleibtreu: Zur Kenntniss organischer Thioverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Wallach.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir Mittheilung über eine Verbindung gemacht, welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Thiacetanilids, $CH_3CSNHC_6H_5$, entsteht und deren Constitutution wir als

$$CH_3C\begin{cases} SC_2H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

auffassten. Es ist uns inzwischen leicht gelungen, eine ganze Reihe von Homologen jenes Körpers darzustellen und durch verschiedene glatt verlaufende Zersetzungen die angenommene Formel zu bestätigen.

Die Darstellung der Homologen ist vollstandig analog derjenigen, welche wir für die zuerst erhaltene Verbindung beschrieben haben. Wir wollen hier daher nur eine Uebersicht der Eigenschaften der bis jetzt dargestellten Körper geben.

Es wurden erhalten:

$CH_3C\begin{cases} SCH_3 \\ NC_6H_5 \end{cases}$	, Methylisothiacetanilid	flüssig, Sdp. 244—246°
$CH_3C\begin{cases} SC_2H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$	, Aethylisothiacetanilid	- - 255—257°
$CH_3C\begin{cases} SCH_2C_2H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$	, Propylisothiacetanilid	- - 270—273°
$CH_3C\begin{cases} SCH(CH_3)_2 \\ NC_6H_5 \end{cases}$	, Isopropylisothiacetanilid	- - —
$CH_3C\begin{cases} SC_3H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases}$	, Allylisothiacetanilid	- - oberhalb 260° unter Zersetzung
$CH_3C\begin{cases} SC_4H_9 \\ NC_6H_5 \end{cases}$	, Isobutylisothiacetanilid	- zersetzt sich beim Destilliren unter gew. Druck.

Der für die neuen Verbindungen gewählte Name rechtfertigt sich von selbst, wenn man für die beiden isomeren Verbindungen

$$CH_3C\begin{cases} S \\ NHC_6H_5 \end{cases} \quad \text{und} \quad CH_3C\begin{cases} SH \\ NC_6H_5 \end{cases}$$

die Namen Thiacetanilid und Isothiacetanilid zweckmässig

---

[1]) Diese Berichte XI, 1590.

findet. Die Isomerie, welche z. B. zwischen den beiden Verbindungen

$$CH_3C\begin{cases}S\\N(C_2H_5)C_6H_5\end{cases} \quad \text{und} \quad CH_3C\begin{cases}SC_2H_5\\NC_6H_5\end{cases}$$

obwaltet, lässt sich durch die gewählte Nomenklatur auch genügend hervorheben; man würde die letztere eben Aethylisothiacetanilid, die erstere (deren Darstellung alsbald versucht werden soll) Thiacetäthylanilid zu nennen haben.

Dass die Isothiacetverbindungen sich mit wässerigen Mineralsäuren in eigenthümlicher Weise zersetzen, ist in unserer letzten Mittheilung schon angedeutet worden. Es hat sich bis jetzt mit Sicherheit die Richtigkeit der damals ausgesprochenen Ansicht herausgestellt, dass die Zersetzung unter Bildung von Anilinsalz einerseits und Thiacetsäureäther andererseits verläuft, so dass man ihren Mechanismus folgendermassen allgemein formuliren kann:

$$R\text{---}C\begin{cases}SR'\\NR''\end{cases} + H_2O + HCl = R\text{---}C\begin{cases}SR'\\O\end{cases} + NH_2R''.HCl.$$

Folgende Aether der Thiacetsäure haben wir auf diesem Wege aus obigen Substanzen erhalten:

CH_3COSCH_3	Siedepunkt	95—96°
$CH_3COSC_2H_5$	-	115—117°
$CH_3COSC_3H_7$ (normal)	-	135—137°
$CH_3COSC_3H_7$ (iso) . .	-	124—127°
$CH_3COSC_4H_9$ (iso) . .	-	148—150°.

Die Darstellung der Thiacetsäureäther gelingt in den meisten Fällen leicht und glatt, wenn man die Isothioverbindungen mit der zur Umsetzung gerade nöthigen Menge (titrirter) Säure einige Zeit schüttelt. Es liegt somit auf der Hand, dass wir es hier mit einer bequemen und ergiebigen Methode zu thun haben, nicht nur Thiacetsäureäther, sondern die Thioäther der Fettsäuren überhaupt darzustellen, den höchst wahrscheinlichen Fall vorausgesetzt, dass die Thianilide anderer Säuren sich analog verhalten wie das Thiacetanilid.

Es zeigte sich übrigens, dass die Zersetzung der Isothiamide mit Säuren unter bestimmten Bedingungen auch in anderem als dem formulirten Sinne verlaufen kann. Kocht man nämlich 2 Mol. Aethyl-Isothiacetanilid mit 1 Mol. krystallisirter Oxalsäure, so könnte man erwarten, dass diese Reaction nach der Gleichung

$$2\,CH_3C\begin{cases}SC_2H_5\\NC_6H_5\end{cases} + C_2O_4H_2 + 2H_2O = 2CH_3COSC_2H_5 + C_2O_4H_2,\ 2\,NH_2C_6H_5.$$

verlaufen würde. Thatsächlich wird unter diesen Umständen aber Aethenyldiphenylamidin,

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix},$$

gebildet. Dieselbe Base entsteht auch, unter Auftreten von Chloräthyl, wenn man das trockene, salzsaure Salz des Isothiamids erhitzt.

Ungemein leicht setzt sich das Aethylisothiacetanilid mit Aminen und salzsauren Aminen um. Mischt man dasselbe mit Anilin und lässt das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt es nach einigen Tagen zu einer stark nach Mercaptan riechenden Krystallmasse von Aethenyldiphenylamidin. Die Gleichung

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup SC_2H_5 \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix} + NH_2C_6H_5 = CH_3C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NC_6H_5\end{matrix} + SHC_2H_5$$

giebt den Verlauf des Vorganges wieder.

Diese Reaction erscheint für die Constitution der Isothiamide besonders beweisend.

Eine ganz entsprechende Umsetzung vollzieht sich, wenn man die Isothioverbindung mit trocknem, salzsauren Anilin ganz schwach erwärmt, oder selbst wenn man eine wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat mit derselben an aufsteigendem Kühler kocht, bis die anfangs auf der Flüssigkeit schwimmenden Oelschicht verschwunden ist. Im letzteren Fall entsteht natürlich das salzsaure Salz des Amidins. Die Reaction verläuft so quantitativ, dass wir sie unter die zahlreichen Methoden einreihen müssen, welche zur Darstellung von substituirten Amidinen anwendbar sind. Von Interesse wird es sein, sich gerade dieser Reaction, bei welcher die Möglichkeit von Atomverschiebungen (die bei den meisten andern Darstellungsmethoden für Amidine nicht ausgeschlossen sind) kaum vorliegt, zu bedienen, um wichtige und interessante Isomerieverhältnisse innerhalb der Gruppe der Amidine zu studiren.

Die Discussion der einschlagenden theoretischen Beziehungen, sowie die Mittheilung mancher hier nicht hervorgehobener Einzelheiten bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

---

259. O. Wallach und P. Pirath: Ueber Thiamide der Oxalsäurereihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. O. Wallach.)

Von den aus Säureamiden sich ableitenden Amidchloriden nehmen die der Oxalsäurereihe ein besonderes Interesse in Anspruch. Trotz mehrfacher Versuche ist es indess nicht gelungen, aus den Amine der Fettreihe enthaltenden Oxamiden die entsprechenden Chloride zu isoliren. Der Beweis für ihre Existenz wurde bis jetzt

nur auf Analogieschlüsse basirt. Die in neuerer Zeit entdeckte, glatte Umsetzung, welche Amidchloride mit Schwefelwasserstoff zeigen, hat nun ein Mittel an die Hand gegeben, einen directen Beweis dafür zu liefern, dass auch z. B. im Diäthyloxamid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zunächst aller Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht wird.

Bereits früher wurde hervorgehoben [1]), dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diäthyloxamid in wohl unterscheidbaren Phasen verläuft. Zunächst verflüssigt sich das Gemenge beider Substanzen ohne nennenswerthe Salzsäureentwicklung. Dann entweicht, bei schwacher Erwärmung, reichlich Salzsäure, die hellgelbe Flüssigkeit behält aber ihre ursprüngliche Farbe. Bei längerem Stehen oder stärkerem Erwärmen wird die Masse rothbraun und enthält alsdann das salzsaure Salz des Chloroxaläthylins.

Kühlt man nun, nachdem das erste Stadium der Einwirkung eingetreten ist, die Flüssigkeit ab, verdünnt sie mit trocknem Benzol und leitet trocknen Schwefelwasserstoff durch dieselbe, so nimmt sie unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure anfangs eine röthliche, dann eine gelbe Farbe an. Die Einführung von Schwefelwasserstoff wird fortgesetzt bis keine Salzsäure mehr entweicht. Lässt man das Benzol jetzt in offenen Gefässen verdunsten, so scheidet sich eine hellgelbe, krystallinische Masse ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in sehr grossen, dünnen, röthlich gelben, durchsichtigen Blättern erhalten wird, deren Zusammensetzung die eines Thiodiäthyloxamids ist. Somit muss in der ursprünglichen Flüssigkeit ein Amidchlorid enthalten gewesen sein, welches sich mit Schwefelwasserstoff in folgender Weise umsetzte:

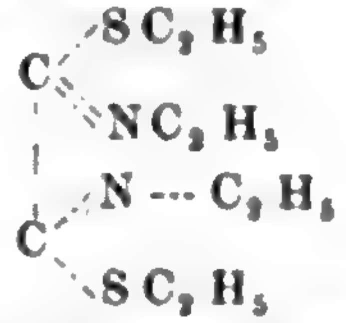
$$\begin{matrix} C\,Cl_2\,N\,H\,C_2\,H_5 \\ \vdots \\ C\,Cl_2\,N\,H\,C_2\,H_5 \end{matrix} + 2\,S\,H_2 = 4\,H\,Cl + \begin{matrix} C\,S\,N\,H\,C_2\,H_5 \\ \vdots \\ C\,S\,N\,H\,C_2\,H_5 \end{matrix}.$$

Das Thiodiäthyloxamid schmilzt bei 54° und ähnelt in seinem Verhalten den bisher bekannten Thiamiden. Vermischt man seine alkoholische Lösung mit (2 Molekülen) Natriumäthylat und setzt dieser Mischung (2 Moleküle) Bromäthyl hinzu, so tritt unter Bromnatriumbildung ein Reaction ein und Wasser scheidet aus der Reactionsmasse ein schweres Oel ab, das oberhalb 250° unter Zersetzung siedet. Das uns bisher zu Gebote stehende Material wurde bei dem Versuch, es durch Destillation zu reinigen, zur Analyse untauglich, und wir müssen eine positive Angabe über seine Zusammensetzung noch schuldig bleiben. Ist die Reaction in diesem Fall aber entsprechend verlaufen wie bei den Thiamiden der einbasischen Fett-

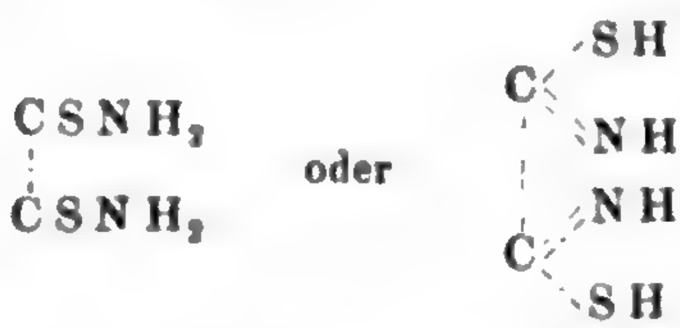
---

[1]) Diese Berichte VII, 826.

säuren, so dürfte dem aus Thiodiäthyloxamid, Natrium und Bromäthyl entstehenden Produkt die Formel



zukommen, und wir haben in diesem Körper oder in dem Thiodiäthyloxamid selbst eine Verbindung, welche wohl in nächster Beziehung steht zu Rubeanwasserstoffsäure, für welche man die Constitution



wird annehmen dürfen. Es soll der Versuch gemacht werden, durch Umformungen der Rubeanwasserstoffsäure selbst diese Beziehungen noch deutlicher hervortreten zu lassen.

Schon vor einer Reihe von Jahren [1]) hat der Eine von uns darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Reaction zwischen Oxamid und Phosphorpentachlorid kein Cyan auftritt. Die inzwischen gesammelten Erfahrungen machen es mehr als wahrscheinlich, dass auch in diesem Fall ein Oxamidchlorid, oder eine Verbindung des Imidchlorids mit $POCl_3$ entsteht (cf. Ann. Chem. Pharm. 184, 32). Die Reactionsprodukte in analysirbarem Zustande zu isoliren, gelang bisher auch nicht, wohl aber konnte nachgewiesen werden, dass auch in diesem Fall Schwefelwasserstoff auf die Reactionsmasse wesentlich verändernd einwirkt. Es entsteht eine rothbraune, in Alkalien leicht lösliche Verbindung, die aber nicht krystallisirbar zu sein scheint und deren durch die Analyse erwiesener Phosphorgehalt andeutet, dass man es hier mit einem stark verunreinigten oder complicirteren Produkt zu thun hat.

Andere Oxamide verhalten sich dem Diäthyloxamid ganz ähnlich. So giebt Oxanilid, mit Phosphorpentachlorid erwärmt, eine nach der Reaction erstarrende Masse. Mit Schwefelwasserstoff gewinnt man aus dieser in sehr reichlicher Menge einen rothen Körper, der sich in Alkalien löst und, durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt, aus Aether in Mussivgold ähnlichen Blättchen krystallisirt. Mit der eingehenden Untersuchung dieser und analoger Verbindungen sind wir beschäftigt.

[1]) Diese Berichte VII, 881.

260. Miles Beamer und F. W. Clarke: Ueber einige neue Anilinsalze.

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Anilinsalze, welche, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beschrieben worden sind, wurden kürzlich von uns dargestellt und theilweise untersucht.

Anilinchlorat. — Dieses Salz bildet sich durch die directe Verbindung von Anilin mit Chlorsäure. Wenn Anilin einer verdünnten wässrigen Lösung der Säure zugesetzt wird, so entstehen fast augenblicklich weisse Krystalle, welche jedoch, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt werden, sich sehr rasch zersetzen und in kurzer Zeit schwarz werden. Eine bessere Art der Darstellung dieses sehr unstabilen Körpers ist diese: Man fügt sehr vorsichtig Chlorsäure zu einer weingeistigen Anilinlösung und verdunstet dann unter dem Behälter einer Luftpumpe. Indem wir so mit einer geringen Menge auf einem Uhrglase arbeiteten, erhielten wir lange, weisse, dünne Prismen von mehr als einem Zoll Länge. Anilinchlorat ist sehr leicht in Weingeist und Aether, aber weniger in Wasser, löslich. Der Luft ausgesetzt oder leicht erhitzt, schwärzen und zersetzen sich seine Lösungen. Jedoch kann die gründlich getrocknete Substanz einige Tage ohne Veränderung aufbewahrt werden. Das Salz detonirt stark durch Erschütterung und zersetzt sich, wie andere Chlorate, mit Explosion, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht wird. Bis auf 75 — 76° erhitzt, explodirt es ebenfalls. Diese Temperatur wurde bestimmt, indem man wiederholt Krystalle des Salzes auf der Oberfläche von Quecksilber, in welches ein Thermometer eintauchte, erhitzte. Das Quecksilber wurde sehr vorsichtig erwärmt, und auf diese Weise wurde der Explosionspunkt mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt.

Anilinüberchlorat. — Die Darstellung dieser Verbindung war der des chlorsauren Salzes ähnlich. Verdünnte Ueberchlorsäure wurde mit einer weingeistigen Anilinlösung vermischt und in vacuo verdunstet. Die Krystalle waren ziemlich grosse, rhombische Platten, welche bei weitem nicht so leicht zersetzbar wie die des Chlorats und im trockenen Zustande stabil an der Luft sind. Durch Stossen oder Erhitzen detoniren sie leicht und werden durch Schwefelsäure zersetzt. Die genaue Zersetzungstemperatur konnte nicht bestimmt werden.

Anilinjodat. — Wenn Anilin einer Lösung von Jodsäure zugesetzt wird, so bildet sich dieses Salz als reichlicher Niederschlag von weissen Schuppen, welche zwischen Fliesspapier getrocknet werden können. Es ist wenig in kaltem aber leicht in warmem Wasser und noch leichter in kochendem Weingeist löslich. Aus letzterem scheidet es sich beim Erkalten in Gestalt von prachtvollen, perlmutter-

artigen Schuppen aus. Alle seine Lösungen zersetzen sich allmälig beim Stehen, und selbst das getrocknete Salz verändert, wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, die Farbe ein wenig. Wenn es allmälig bis auf 110° erhitzt wird, schwärzt es sich, aber eine weitere Veränderung findet nicht statt, selbst wenn die Temperatur bis auf 150° erhöht wird; bei plötzlicher Erhitzung explodirt es jedoch bei 125 bis 130°. Durch Erschütterung detonirt es sehr schwach und ergiebt eine dichte Rauchwolke, welche in reflectirtem Lichte hellbraun, in durchfallendem Lichte violett ist. Auf Schwefelsäure geworfen, wird es augenblicklich auf ähnliche Weise zersetzt, und ergiebt dieselben dichten Wolken. Specifisches Gewicht 1.48 bei 13°.

Anilinfluorhydrat. — Prachtvolle, perlenweisse Schuppen, welche durch Vermischung von Anilin und Fluorwasserstoff gebildet werden. Das Salz löst sich sehr leicht in kochendem Weingeist auf, scheidet sich aber beim Erkalten so rasch aus der Lösung aus, dass es die Mündung des Trichters, durch welchen es filtrirt wird, gänzlich verstopft.

Phtalsaures Anilin erhält man, indem man Anilin einer weingeistigen Lösung von Phtalsäure zugiesst. Das Salz krystallisirt sehr leicht in Gruppen von concentrischen Nadeln. Schmelzpunkt 145—146°.

Monochloressigsaures Anilin. — Wenn man Anilin in eine Lösung von Monochloressigsäure giesst, so scheidet sich dieses Salz bald als eine wollige Masse von weissen Krystallen aus. Durch Auflösen dieser Krystalle in warmem (nicht heissem) Wasser und Wiederkrystallisation in vacuo, erhält man sie als lange, weisse, dünne Nadeln mit dem Schmelzpunkt 88°. Beim Kochen wird eine wässrige Lösung des Salzes zersetzt.

Dichloressigsaures Anilin. — Wird gerade wie das monochloressigsaure dargestellt. Man erhält es durch Krystallisation als lange, weisse Prismen, welche bei 122° schmelzen.

Trichloressigsaures Anilin. — Man bereitet es, indem man Anilin in einer wässrigen Lösung von Trichloressigsäure auflöst. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in krystallinischen Platten, welche stufenweise aufeinander gefügt sind, aus. Wenn es rascher krystallisirt, das heisst, wenn es sich aus einer concentrirteren Lösung ausscheidet, erhält man grosse, dünne, durchsichtige, rhombische Platten, welche mit Glimmer einige Aehnlichkeit haben. Beide Arten der Krystalle werden, wenn man sie bis auf 50° erhitzt, weiss und undurchsichtig, verlieren aber nichts an Gewicht. Durch nochmalige Krystallisation wird diese undurchsichtige Modification wieder in die ursprüngliche, durchsichtige Art übergeführt. Schmelzpunkt 145°.

Von diesen Verbindungen werden mit dem jod- und trichloressigsauren Salze weitere Untersuchungen angestellt.

261. Miles Beamer und F. W. Clarke: Bemerkung über pikrinsaures Lithium.

(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kohlensaures Lithium ist leicht in einer weingeistigen Lösung von Pikrinsäure löslich, und durch allmälige Verdunstung erhielten wir lange, dünne Prismen von wasserfreiem, pikrinsauren Lithium. Wie bei fast allen pikrinsauren Salzen ist die Verbindung hellgelb und detonirt schwach durch Erschütterung. Bis auf 200° erhitzt schwärzt es sich, aber eine weitere Veränderung findet nicht statt, selbst wenn die Temperatur bis auf 260° erhöht wird. Durch plötzliches Erhitzen in einer Flamme explodirt es mit grosser Heftigkeit.

Specifisches Gewicht 1.716 bei 19°; 1.724 bis 1.740 bei 20°.

262. E. Egger: Bilinsäure, ein neues Oxydationsprodukt der Cholsäure.

[Aus dem Laboratorium des pathologischen Institutes in München.]
(Eingegangen am 23. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Cholesterinsäure, Fettsäuren und Cholansäure sind die Produkte, welche entstehen, wenn 1 Theil Cholsäure mit 10 Theilen Kaliumbichromat und 15 Theilen Schwefelsäure, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser, in der entsprechenden Weise behandelt wird wie dies Hr. Tappeiner[1]) in seinen Arbeiten: „Ueber die Einwirkung von saurem, chromsauren Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure“ ausführlich dargethan hat.

Bei Anwendung eines verdünnteren Oxydationsgemisches scheinen bei genügend langer Dauer der Oxydation die Endprodukte dieselben zu sein; bricht man dagegen die Oxydation früher ab, so erhält man Zwischenprodukte, von denen es mir gelungen ist eines derselben rein darzustellen. Es ist dies eine der Cholesterinsäure, $C_{12} H_{16} H_7$, verwandte Säure, welche ich Bilinsäure nenne um damit ihre Abstammung und Beziehung zu den Gallensäuren anzuzeigen. Das zur Darstellung dieser Säure angewandte Mengenverhältniss des Oxydationsgemisches betrug auf 30 g Cholsäure 60 g Kaliumbichromat, 32.5 ccm concentrirte Schwefelsäure, verdünnt mit dem achtfachen Volumen Wasser. Dieses Gemisch wirkt erst beim Erwärmen auf die Cholsäure ein. Dieselbe wird hierbei ähnlich wie bei Anwendung concentrirter Oxydationsflüssigkeiten unter Kohlensäureabgabe und Entstehung flüchtiger Säure in eine zähflüssige Masse verwandelt, welche später in einen festen, körnigen Zustand übergeht. Bricht man in diesem Momente ab und filtrirt heiss, so scheidet sich die Bilinsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, Heft 2 und 3.

schon während des Erkaltens auf dem Filtrate als zarte Haut krystallinisch ab. Durch vorsichtiges Einengen des Filtrates und Auskochen der unlöslichen Oxydationsprodukte erhält man noch weitere Abscheidungen; sie werden vereint in kochendem Wasser gelöst und filtrirt, wobei sich nach dem Erkalten die Säure in kleinen, weissen, meist jedoch zu Drusen gruppirten Nadeln ausscheidet. Hiernach ist die Säure leichter löslich in heissem wie in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether.

Die aus alkoholischer Lösung ausgefallenen Krystalle gleichen den aus wässeriger Lösung erhaltenen.

Mit Zucker und Schwefelsäure behandelt, giebt die Säure die Pettenkofer'sche Gallenreaction nicht mehr.

Beim raschen Erhitzen der Säure im Paraffinbade auf 190°, am besten durch Eintauchen des Schmelzbestimmungsröhrchens in das vorher auf diese Temperatur gebrachte Bad, schmilzt sie. Wird das Röhrchen schon nach dem Schmelzen des Paraffins in das Bad eingesetzt, und die Temperatur langsam gesteigert, so beginnt sie sich bei ca. 140° allmälig zu bräunen und zusammen zu backen ohne jedoch, selbst bei einer Steigerung der Temperatur bis zu 210°, zu schmelzen.

Dieses eben geschilderte Verhalten lässt sich durch die Annahme erklären, dass der Schmelzpunkt der Bilinsäure bei 190° liege, dass ferner die Bilinsäure bei Temperaturen von 140° an bereits eine langsame Umsetzung in ein schwer schmelzbares Produkt erfahre. Wird langsam auf 190° erhitzt, so hat sich bis dahin bereits der grösste Theil der Bilinsäure zersetzt, es kann daher das entstandene Produkt keine Schmelzungserscheinungen mehr zeigen. Wird hingegen rasch auf 190° erhitzt, so erfolgt Schmelzung, weil bei diesem Verfahren der grösste Theil der Bilinsäure noch unzersetzt geblieben ist.

Die ausgeführten Verbrennungen der reinen Säure führen auf die Formel $C_{16}H_{22}O_6$, doch sind die Wasserwerthe etwas zu hoch gefunden, während die Analysen der Salze Uebereinstimmung mit obiger Formel zeigen, so dass mit grösster Wahrscheinlichkeit $C_{16}H_{22}O_6$ als die der Säure zukommende Formel angenommen werden kann.

	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_6$	Gefunden		
Kohlenstoff	61.93	61.6	61.2	61.8
Wasserstoff	7.09	7.8	7.4	7.7.

Die Säure erwies sich als zweibasisch, es wurden ein saures und mehrere gesättigte Salze dargestellt, sie konnten sämmtlich nicht krystallisirt erhalten werden.

Kalium- und Bariumsalz sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz erhält man durch doppelte Umsetzung als weisse, amorphe Niederschläge. Das neutrale Kaliumsalz ist auch in Alkohol löslich,

das saure $C_{16}H_{21}O_{6}K$ hingegen darin unlöslich, man kann es daher durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Kalilösung als weissen Niederschlag erhalten. Ein Ueberschuss von Kalilauge ist zu vermeiden, da dieser unter Bildung des neutralen Salzes den Niederschlag wieder löst.

Mehrere Kalibestimmungen des sauren Salzes gaben mit der Formel übereinstimmende Zahlen.

	Gefordert	Gefunden	
Kalium	11.2	11.2	11.8.

Die Uebereinstimmung, welche die Bildungsweise und die Mehrzahl der physikalischen und chemischen Eigenschaften der neuen Säure mit der Cholesterinsäure gemein hat, sprechen für eine nahe Beziehung derselben zu dieser, wie ich auch in der That durch Oxydation der Bilinsäure mit Bichromat und Schwefelsäure, sowie mit Salpetersäure zufolge der ausgeführten Reactionen und Analysen jenen Körper erhalten habe, den man früher als Cholesterinsäure ansprach, und der nach Tappeiner ein Gemenge der wahren Cholesterinsäuren, $C_{12}H_{16}O_{7}$, und deren Brenzsäure ist; so dass die Bilinsäure als eine Vorstufe der bei stärkerer Oxydation der Cholsäure auftretenden Cholesterinsäure zu betrachten ist.

Ob bei der Oxydation der Bilinsäure zu Cholesterinsäure nur Kohlensäure abgespalten wird, oder ob noch anderweitige Produkte gebildet werden, konnte aus Mangel an Material nicht genau verfolgt und beobachtet werden. Die angestellten Versuche liessen flüchtige Fettsäuren nicht wahrnehmen, auch konnte im Rückstande keine Oxalsäure aufgefunden werden.

Auf die Untersuchung der übrigen Oxydationsprodukte (der unlöslichen) habe ich mich nur soweit eingelassen um mit einiger Sicherheit sagen zu können. dass sie im wesentlichen aus Körpern bestehen, welche den durch Oxydation mit concentrirterem Gemische erhaltenen sehr ähnlich sind. Es entstehen hohe Fettsäuren und Gemenge von aus Alkohol krystallisirenden Säuren, welche sich durch weitere Oxdation in Cholansäure überführen lassen.

Die Reaction mit dem eingangs genannten, verdünnten Oxydationsgemisch verläuft also mit dem von Tappeiner benützten insofern anlog, als sie durchgehends Vorstufen der durch das letztere Oxydationsmittel erhaltbaren Körper liefert.

263. Richard Meyer: Ueber Derivate der Oxypropylbenzoësäure.
(Eingegangen am 26. Mai; verl. in d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich vor Jahresfrist gezeigt habe [1]), wird die Cuminsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in eine, um 1 Atom Sauerstoff reichere Säure übergeführt, welche ich mit dem Namen Oxypropylbenzoësäure bezeichnete, weil sie eine Cuminsäure oder Propylbenzoësäure ist, in welcher ein Wasserstoffatom der Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist.

Diese Stellung der eingetretenen Hydroxylgruppe bewies ich durch Oxydation der Säure mittelst der Chromsäuremischung, wobei sie in Terephtalsäure verwandelt wurde, während eine Oxycuminsäure, welche die Hydroxylgruppe im aromatischen Kerne enthält, eine Oxyterephtalsäure geben würde.

Schon damals erwähnte ich, dass die Oxydation der Oxypropylbenzoësäure zu Terephtalsäure die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses des Oxydationsgemisches erfordert; wirken geringere Mengen des letzteren ein, so wird die Bildung einer anderen Säure beobachtet, welche ich inzwischen etwas näher untersucht habe.

Zu ihrer Darstellung wurden 1 Th. Oxypropylbenzoësäure mit einer Mischung aus 2 Th. Kaliumbichromat, 3 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Plötzlich tritt eine sehr heftige Reaction ein: unter stürmischer Kohlensäureentwickelung (durch Barytwasser als solche nachgewiesen) wird die Chromlösung reducirt, und die grosskrystallinische Oxysäure verwandelt sich fast momentan in ein weisses Pulver. Der Vorgang, welcher in wenigen Minuten abläuft, wurde oftmals in genau gleicher Weise beobachtet. Es wurde nach Beendigung der heftigen Gasentwickelung, während der man das Gefäss vom Wasserbade nimmt, noch einige Zeit erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt und die chromhaltige Säure durch Auflösen in Ammoniak, Filtriren und wieder Fällen von Chrom befreit. Die so erhaltene, rohe Säure zeigt in ihrem Aeussern, und besonders in den Löslichkeitsverhältnissen einige Aehnlichkeit mit Terephtalsäure, von der ihr auch ein gewisses Quantum beigemengt ist, und es bietet einige Schwierigkeiten, sie von dieser zu trennen. Dies ist mir mit der freien Säure überhaupt nicht gelungen; leicht dagegen mit dem Methyläther, welcher dem terephtalsauren Methyl durchaus unähnlich ist. Aber er führte trotzdem nicht zu der reinen Säure, aus einem unten zu erwähnenden Grunde. Die Reindarstellung der Säure selbst gelang vielmehr nur mit Hülfe eines gut krystallisirenden Salzes, und als solches erwies sich die Ammoniumverbindung. Wird die neutrale

[1]) Diese Berichte XI, 1283.

Lösung der letzteren eingedampft, so scheiden sich Spuren der freien Säure ab, unter Entweichen von Ammoniak; filtrirt man dann die concentrirte, siedendheisse Lösung, so scheidet sich das Ammoniumsalz beim Erkalten aus dem Filtrate in langen Nadeln aus, welche ohne weiteres die reine Verbindung darstellen. Aus dieser wurde die Säure abgeschieden und analysirt. Sie lieferte Zahlen, welche zu der Formel $C_9H_8O_3$ führen:

	Gefunden	Berechnet
C	65.65 pCt.	65.85 pCt.
H	4.76 -	4.88 - .

Durch Fällen mit Silbernitrat wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes das Silbersalz erhalten; seine Analyse ergab, dass die neue Säure einbasisch ist:

	Gefunden	Berechnet f. $C_9H_7AgO_3$
Ag	39.65 pCt.	39.85 pCt.

Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich; in Alkohol und Aether ist sie ziemlich schwer löslich. Sie lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, und wird dabei in schönen, weissen, glänzenden Nadeln erhalten, welche zuweilen eine Länge von mehreren Millimetern erreichen. Trotzdem ist eine Trennung von Terephtalsäure, welche in kochendem Wasser keineswegs unlöslich ist, und sich beim Erkalten in sehr kleinen, mikroskopischen Krystalldrusen ausscheidet, auf diesem Wege nicht zu erreichen. Auch Alkohol und Aether lösen, neben der neuen Säure stets kleine Mengen von Terephtalsäure auf, welche sich dann mit jener wieder ausscheiden.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 200°, kann aber nur bei ganz reiner, von Terephtalsäure vollkommen freier Säure scharf beobachtet werden; es findet beim Schmelzen geringe Bräunung statt. Bei höherer Temperatur sublimirt die Säure in kleinen Nadeln, welche gleichfalls bei 200° schmelzen.

Den Methyläther erhielt ich durch Suspendiren der Säure in Methylalkohol und Einleiten von Chlorwasserstoffgas, unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Er ist in Methyl- und Aethylalkohol viel leichter löslich als der Terephtalsäuremethyläther, sodass beide sich durch fractionirte Krystallisation leicht trennen lassen. Ich fand auf diese Weise, dass auch bei der Oxydation der Oxypropylbenzoësäure durch einen bedeutenden Ueberschuss der Chromsäuremischung, neben Terephtalsäure auch kleine Mengen der Säure $C_9H_8O_3$ gebildet werden. Der Methyläther der letzteren fand sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen von der Krystallisation des terephtalsauren Methyls.

Die Reinigung des neuen Methyläthers gelingt am besten durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in dem er etwas löslich ist,

während kaltes Wasser nur sehr wenig aufnimmt. Er wird dann in kleinen, blendend weissen Nadeln erhalten, welche scharf bei 92° schmelzen. Er entwickelt beim Schmelzen einen absynthartigen Geruch, und erstarrt beim Erkalten schön krystallinisch; in wenig kochendem Wasser schmilzt er zu einem farblosen Oel. Schon auf dem Wasserbade sublimirt er, obwohl langsam, und zeigt auch dann unverändert den Schmelzpunkt 92°. Ist er dagegen nicht aus Wasser umkrystallisirt, so schmilzt er niedriger, je nach dem Grade seiner Reinheit bei 80—85°; auch ist seine Farbe dann stets noch gelblich.

Die Analyse des aus kochendem Wasser krystallisirten Aethers ergab die Formel

$$C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_2(OCH_3)$$

	Gefunden	Berechnet
C	67.31 pCt.	67.42 pCt.
H	5.90 -	5.62 - .

Bei der Verseifung scheint eine partielle Zersetzung stattzufinden; denn auch bei Anwendung eines ganz reinen Aethers resultirt eine, zwar schön krystallisirende Säure, welche aber nichtsdestoweniger wieder mit Terephtalsäure verunreinigt ist. Dieser Umstand hat die Reindarstellung der Säure bedeutend erschwert.

Was die Constitution der Säure $C_9H_8O_3$ betrifft, so bringt die folgende Formel dieselbe insoweit zum Ausdruck, als sie aus ihrer Bildungsweise mit Sicherheit hervorgeht:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\C_2H_3O\end{cases}.$$

Die Seitenkette C_2H_3O dürfte wohl mit Wahrscheinlichkeit als Acetyl auszusprechen sein, und die Säure demnach als Ketonsäure erscheinen; sie könnte aber auch eine Aldehydsäure mit der Seitenkette $-CH_2-COH$, oder eine ungesättigte Säure sein und ausser dem Carboxyl die Gruppe $-CH=CH(OH)$ oder $-C(OH)=CH_2$ enthalten. Die letztere Ansicht ist aber ausgeschlossen, da die Säure Brom nicht entfärbt.

Zur definitiven Feststellung der Constitution wurde die Säure mit Kalk destillirt, leider aber nicht mit entscheidendem Erfolge. Eine Acetylbenzoësäure sollte hierbei Acetophenon liefern. Es wurde ein braunes Oel erhalten, welches auch deutlichen Acetophenongeruch zeigte, das aber bei der Destillation zum grössten Theil über 300° überging. Einige wenige Tropfen, welche bei ungefähr 200° aufgefangen wurden, konnten bei ihrer geringen Menge nicht als Acetophenon characterisirt werden.

Ich hoffe, auf anderem Wege die Constitution der Säure sicher festzustellen; lässt man einstweilen die wahrscheinlichste Annahme zu, und betrachtet sie demnach als Paraacetylbenzoësäure oder

Acetophenoncarbonsäure[1]), so spricht ihre Bildung, wie ich glaube, sehr zu Gunsten der früher[2]) von mir angenommenen Constitution der Oxypropylbenzoësäure. Sie würde dann nach folgender Gleichung erfolgen:

$$\begin{array}{l} COOH \\ \vdots \\ C_6H_4\cdots C(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \end{array} + O_4 = \begin{array}{l} COOH \\ \vdots \\ C_6H_4\cdots CO\cdots CH_3 \end{array} + 2H_2O + CO_2,$$

welche die vollkommenste Analogie bildet zu der Oxydation des tertiären Butylalkohols zu Aceton und Kohlensäure:

$$CH_3\cdots C(OH)\langle{}^{CH_3}_{CH_3} + O_4 = CH_3\cdots CO\cdots CH_3 + 2H_2O + CO_2.$$

Auch die Bildung von Aceton unter Abspaltung eines Kohlenstoffatomes als Kohlensäure bei der Oxydation der Oxyisobuttersäure ist eine ganz analoge Reaction.

Mit Annahme der obigen Constitutionsformel für die Oxypropylbenzoësäure wäre dann auch der endgültige Beweis für die Anwesenheit der Isopropylgruppe in der Cuminsäure geführt. Dies ist aber um so wichtiger, als die kürzlich gelungene Synthese des Isocymols durch O. Jacobsen[3]) dazu nöthigt, im Cymol wieder die normale Propylgruppe anzunehmen und dadurch von neuem Zweifel über die Constitution der Cuminsäure erweckt.

Dem Vorstehenden erlaube ich mir noch kurz einige weitere Beobachtungen anzureihen.

Ich hatte früher die bei der Oxydation der Oxypropylbenzoësäure gebildete Terephtalsäure in Form ihres so characteristischen Methyläthers identificirt. Bei einem zweiten Oxydationsversuche habe ich die entstandene Säure selbst etwas näher untersucht. Sie zeigte, in gewöhnlicher Weise aus der chromhaltigen Lösung abgeschieden, und mit Wasser, Alkohol und Aether anhaltend gewaschen, ganz die Merkmale der Terephtalsäure. Als sie aber dann nochmals mit Wasser ausgekocht wurde, schieden sich nach der Filtration beim Erkalten kleine Nadeln aus, welche sich als Acetylbenzoësäure erwiesen. Die wiederholte Beobachtung der Bildung von kleinen Mengen Acetylbenzoësäure neben Terephtalsäure auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Oxydationsmittels führte mich, in Anbetracht der schwierigen Trennung dieser beiden Säuren auf den Gedanken, eine Verunreinigung der Terephtalsäure mit Acetylbenzoësäure möchte der Grund sein, weshalb die erstere so vielfach nicht

---

[1]) Die Acetophenoncarbonsäure von Gabriel und Michael (diese Berichte X, 1554) enthält die beiden Seitenketten in der Orthostellung.

[2]) Diese Berichte XI, 1787.

[3]) Ebend. XII, 429.

erkannt und für **Insolinsäure** gehalten worden ist. Diese Annahme wird durch die der letzteren beigelegte Zusammensetzung $C_9H_8O_4$ unterstützt, welche zwischen der der beiden anderen Säuren liegt. — Ich kochte daher die Säure solange mit Wasser aus, bis das Filtrat keine Acetylbenzoësäure mehr abschied. Sie zeigte nun die vollkommenste Aehnlichkeit mit Terephtalsäure, insbesondere schmolz sie ohne zu sublimiren. Als sie aber in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt wurde, gab letzteres nicht die Zahl des terephtalsauren, sondern scharf die des **insolinsauren Silbers**, $C_9H_6Ag_2O_4$ (gef. 54.86 pCt. Ag; ber. 54.82; für terephtalsaures Silber 56.84 pCt.).

Nachdem nun schon von so vielen Seiten[1]) eine Säure von der Zusammensetzung der Insolinsäure beobachtet worden ist, scheint mir die Annahme, diese letztere sei nichts anderes als unreine Terephtalsäure, doch nicht so ohne weiteres als erwiesen zu betrachten. Besonders interessant sind in dieser Hinsicht die Angaben von **Schwanert**, nach denen reine Terephtalsäure meist nur dann erhalten wird, wenn sie durch den Methyläther gegangen ist, während die Säure ohne diese Reinigung häufig genau die Zusammensetzung der Insolinsäure zeigt. Sollte nicht die, vielleicht etwas gewagte Annahme gestattet sein, dass die Insolinsäure trotz der gegentheiligen Behauptungen doch existirt, und dass sie erst bei der Aetherbildung in Terephtalsäure verwandelt wird, nach der Gleichung:

$$C_9H_8O_4 + H_2O = C_8H_6O_4 + CH_3.OH.$$

Der Mechanismus einer solchen Reaction würde freilich erst zu verstehen sein, wenn die Constitution der fraglichen Insolinsäure aufgeklärt wäre[2]).

Einige andere Derivate der Oxypropylbenzoësäure habe ich noch in Gemeinschaft mit Hrn. J. **Rosicki** untersucht. Von dem **Methyläther der Propenylbenzoësäure**[3]) wurde die Dampfdichte bestimmt, und zwar nach der Luftverdrängungsmethode von V. **Meyer** im Diphenylamindampfe. Sie bestätigte die Formel

$$C_6H_4\begin{cases}COOCH_3\\C_3H_5\end{cases}$$

Gefunden		Berechnet
5.89	6.02	6.09.

[1]) A. W. **Hofmann**, Ann. Chem. Pharm. 97, 197; **Schwanert**, ibid. 128, 119; Id. ibid. 132, 257; **Kachler**, ibid. 164, 87. **Hirzel's** Insolinsäure aus Steinkohlencumol (Jahresber. 1866, 360) ist wohl ohne Frage als Terephtalsäure anzusehen.

[2]) Die **Homoterephtalsäure**, welche **Paternò** und **Spica** durch Oxydation des Normalpropylisopropylbenzols erhielten (Jahresber. 1877, 379), könnte ebenfalls Insolinsäure sein; die wenigen Angaben, welche über ihre Eigenschaften vorliegen, lassen dies fast vermuthen.

[3]) Diese Berichte XI, 1790.

Ferner wurde der Methyläther der isomeren Propenylbenzoësäure[1]) dargestellt und analysirt. Er schmilzt bei 83°; seine Dampfdichte konnte leider nicht genommen werden, da er sich bei der Destillation zersetzt; auch verdampft er bei 250° und einer Luftverdünnung von 10 mm nur in geringem Grade. Auch der Aethyläther und das Chlorid der Säure lassen sich nicht destilliren, sodass das Molekulargewicht durch Dampfdichten nicht bestimmt werden konnte. Doch spricht wohl gerade die Schwerflüchtigkeit der Derivate dafür, dass die Säure der Propenylbenzoësäure polymer ist. — Von den Salzen wurden noch dargestellt: das Ammoniumsalz, $C_{10}H_9(NH_4)O_2$, krystallisirt in, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Prismen; das Calciumsalz, $2(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet einen undeutlich krystallinischen Niederschlag; das Kupfersalz, $(C_{10}H_9O_2)_2Cu$, ist ein hellblauer, schwach krystallinischer Niederschlag.

Saure Salze der Säure konnten nicht erhalten werden. Wie früher mitgetheilt, wirkt Natriumamalgam und Wasser auf die Säure nicht ein; wird sie aber mit Jodwasserstoffsäure, spec. Gew. 1.586 bei 15° und rothem Phosphor auf 160° erhitzt, so wird sie in 6 Stunden vollständig in Cuminsäure verwandelt.

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchung habe ich Cumolsulfosäure und die isomere Normalpropylbenzolsulfosäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, und dabei, soweit ich bis jetzt urtheilen kann, den früheren ganz entsprechende Resultate erhalten. Die Cumolsulfosäure wird direct hydroxylirt, unter Bildung einer Oxysäure; die isomere Säure dagegen scheint sich anders zu verhalten. Ich hoffe bald näheres darüber berichten zu können. — Ferner habe ich unter anderem die Reaction auf höhere Phenole ausgedehnt und zunächst Thymol in Angriff genommen. Dasselbe wirkt sehr energisch auf Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ein, doch ist das Oxydationsprodukt noch nicht näher untersucht.

Chur, 23. Mai 1879.

---

264. K. Kraut: Zu H. Köhler's Beobachtungen über Quecksilberjodid.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Auf S. 608 dieses Jahrgangs der Berichte theilt H. Köhler Beobachtungen über Quecksilberjodid mit, die mich zu folgenden Bemerkungen veranlassen.

H. Köhler bezeichnet die Angabe Schlesinger's (Repert. 85, 74; Gmelin-Kraut VI. Aufl. III, 772), dass Quecksilberjodid aus

---

[1]) Diese Berichte XI, 2172.

einer Lösung in heisser Salpetersäure sich besonders schön krystallisirt erhalten lasse, als eine falsche, die „im Interesse der Zuverlässigkeit der Angaben der chemischen Lehr- und Handbücher“ berichtigt werden müsse, weil er beobachtete, dass beim Behandeln des Jodids mit heisser, concentrirter Salpetersäure viel Jod frei wird und dass beim Erkalten hellorange gefärbte Blättchen erscheinen.

Er hätte in meinem, von ihm citirten Handbuche, 2 Seiten später, beim Quecksilberhyperjodid (III, 774) und bei den Verbindungen des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Quecksilberjodid (III, 828) die Ergänzung und Erläuterung dieser Angabe finden können:

Lässt man heisse, rauchende Salpetersäure auf Quecksilberjodid wirken, so wird eine weisse, unlösliche Verbindung mit 34.9 bis 36.3 pCt. Quecksilber erzeugt, die Schlesinger für Quecksilberhyperjodid hält. Nach S. M. Jörgensen (dem Bearbeiter dieses Theils des Handbuchs) ohne Zweifel jodsaures Quecksilberoxyd (Rechn. 36.36 pCt. Hg). — Löst man Quecksilberjodid in heisser Salpetersäure, so entweichen Jod und Stickoxyd, aus der erzeugten Lösung krystallisirt beim Erkalten die Verbindung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid in weissen, perlglänzenden Schuppen. Souville.

Die Verbindungen des salpetersauren Quecksilberoxyds mit Jodquecksilber werden durch Wasser zersetzt (III, 828). Dass diese Zersetzung, wenn sie langsam erfolgt, eine besonders schöne Krystallisation des sich dabei abscheidenden Quecksilberjodids vermitteln kann, ist wohl nicht zu bezweifeln.

H. Köhler findet heraus, dass Quecksilberjodid bei 253 bis 254° schmilzt, während in meinem Handbuche der Schmelzpunkt zu 238° angegeben ist. Diese Angabe rührt, wie III, 1386 bemerkt ist, von Oppenheim her und ist „das Resultat mehrerer übereinstimmender Bestimmungen“, die noch dadurch gestützt werden, dass Quecksilberbromid bei 222 bis 223°, Quecksilberjodobromid bei 229°, also bei einer zwischen den Schmelzpunkten der beiden ersteren Verbindungen in der Mitte liegenden Temperatur schmilzt.

Bis nun ein dritter Chemiker erweist, ob Oppenheim oder ob H. Köhler einen Irrthum begangen hat, wird den Verfassern chemischer Handbücher, die Vollständigkeit der Angaben anstreben, wohl nichts übrig bleiben, als beide Schmelzpunkte neben einander zu stellen. Wer darüber Klage führt, wird sich an den Chemiker zu halten haben, der die abweichende Angabe machte, ohne den etwaigen Fehler seines Vorgängers aufzudecken, ebenso wie für die Zuverlässigkeit einer richtig wiedergegebenen Angabe doch offenbar nicht der Schreiber des Handbuchs, sondern der Urheber der Angabe verantwortlich gemacht werden muss.

265. C. Graebe und H. Bungener: Ueber eine Synthese des Chrysens.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Da das Chrysen seinem Verhalten nach mehr Aehnlichkeit mit dem Phenanthren wie mit dem Anthracen hat und da ferner Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Phenylnaphtalins liefert, so erschien uns folgende Chrysenformel als sehr wahrscheinlich:

$$\begin{array}{ll} C_{10}H_6 - CH & \\ \vdots \qquad\quad \| & \\ C_6H_4 - CH & \\ \text{Chrysen} & \end{array} \qquad \begin{array}{ll} C_6H_4 - CH & \\ \vdots \qquad\quad \| & \\ C_6H_4 - CH. & \\ \text{Phenanthren} & \end{array}$$

Nach derselben würde Chrysen zu einem der beiden theoretisch möglichen Phenylnaphtaline in derselben Beziehung stehen, wie Phenanthren zum Diphenyl. Diese Ansicht veranlasste uns, die Synthese des Chrysens nach derselben Methode zu versuchen, welche die Ueberführung von Stilben und Dibenzyl in Phenanthren möglich gemacht hat.

Es kam nun in erster Linie darauf an, eine dem Stilben oder dem Dibenzyl analoge Verbindung darzustellen, welche sich von einem Benzol- und einem Naphtalinmolekül herleitet. Unter den verschiedenen Wegen, die sich zu diesem Zweck ausdenken lassen, haben wir die Ueberführung der Phenylessigsäure in Benzylnaphtylketon $C_6H_5CH_2 . CO . C_{10}H_7$ und Reduction dieses Ketons zu einem Kohlenwasserstoff, $C_6H_5CH_2 . CH_2C_{10}H_7$, gewählt. In ein Gemenge gleicher Moleküle des Chlorids der Phenylessigsäure und von Naphtalin wurde allmälig und so lange Aluminiumchlorid eingetragen bis keine merkliche Reaction mehr eintrat. Die Einwirkung war recht heftig und unter schwacher Erwärmung entstand schliesslich eine zähe, schwarze, theerartige Masse. Dieselbe wurde mit Wasser behandelt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand wurde mit einer grossen Menge kalten Alkohols ausgezogen, wobei eine gefärbte, schmierige Masse ungelöst blieb. Das in Lösung gegangene wurde durch Destillation und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurden so tafelförmige Krystalle erhalten, welche bei 57° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel

$$\begin{array}{r} C_6H_5 - CH_2 \\ \vdots \\ C_{10}H_7 - CO \end{array}$$

entsprachen.

Das so erhaltene Benzylnaphtylketon wurde mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 150—160° reducirt. Den Kohlenwasserstoff,

$C_6H_5CH_2 . CH_2 . C_{10}H_7$, haben wir noch nicht rein isolirt, da er noch mit sauerstoffhaltigen Körpern gemengt war. Das Gemisch der Reductionsprodukte wurde direct durch eine rothglühende Röhre geleitet. Aus dem erhaltenen Produkt schieden sich sofort feste Theile aus, die durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Krystallisiren aus Alkohol eine geringe Menge von Krystallen lieferten. Dieselben stimmen in ihren Eigenschaften vollkommen mit Chrysen überein. Sie sind in Alkohol, Benzol sehr schwer löslich und schmelzen etwa bei 245°. Mit Eisessig und Chromsäure oxydirt, lieferten sie ein gelblich rothes Chinon, welches sich mit der für Chrysochinon charakteristisch blauen Farbe in Schwefelsäure löst.

Nach dieser Synthese dürfen wir wohl obige Formel als unseren augenblicklichen Kenntnissen über Chrysen am besten entsprechend hinstellen. Weiter aufgelöst, lässt sie das Chrysen als aus 4 Benzolkernen bestehend erscheinen; doch weicht die Formel etwas von der ab, die früher Liebermann aufgestellt hat.

Der aus Chrysochinon entstehende Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, ist hiernach als Phenylnaphtalin aufzufassen. Wir werden versuchen, ihn direct aus Naphtalin und Benzol zu erhalten.

Um noch weitere Beweise für die Analogie von Chrysen und Phenanthren zu finden, haben wir Chrysochinon mit wässeriger alkoholischer Kalilauge behandelt und vorläufig constatirt, dass sich hierbei ähnlich wie beim Phenanthrenchinon Säuren bilden.

---

266. C. Graebe u. H. Bungener: Ueber eine neue Synthese des Desoxybenzoins.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Um die in der vorhergehenden Mittheilung angegebene Synthese des Chrysens ausführen zu können, war es nothwendig, das Chlorid der Phenylessigsäure darzustellen. Als wir versuchten, es in gewöhnlicher Weise durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf die Säure und nachherige Destillation zu erhalten, trat hierbei fast vollständige Zersetzung ein und wurde nur äusserst wenig Chlorid erhalten. Wir fanden dann beim Nachschlagen der betreffenden Literatur, dass Popoff[1]) schon dieselbe Thatsache beobachtet hat und dass bei Anwendung des gebräuchlichen Verfahrens, das Chlorid zu destilliren, er im Maximum nur 10 pCt. Ausbeute erhalten hat.

Da nun die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor den Eindruck einer glatten Reaction macht, so erschien es uns wahrscheinlich, dass man doch zu guten Ausbeuten gelange, wenn man die Destillation des Chlorids umgehe. Gleiche Moleküle Fünffachchlorphosphor und Phenyl-

---

[1]) Diese Berichte V, 500.

essigsäure wurden zusammengemischt, die Reaction trat sofort unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde dann, um das Phosphorxychlorid zu verjagen, auf 110—120° erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nichts mehr überdestillirte. Es blieb das Chlorid kaum gefärbt zurück. Um nun zu prüfen, ob dasselbe hinreichend rein sei, um es zu Synthesen nach der Methode von Friedel und Crafts verwenden zu können, versuchten wir zuerst die Einwirkung desselben auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die HH. Friedel und Crafts hatten sich freundlichst damit einverstanden erklärt, dass wir ihre schöne, synthetische Methode in Betreff des Chlorids der Phenylessigsäure verfolgen wollen.

Das Chlorid, welches wir, wie oben beschrieben, dargestellt hatten, wurde mit einem Ueberschuss von Benzol vermischt und in das Gemenge so lange Aluminiumchlorid eingetragen, als sich noch Reaction zeigte. Die erhaltene, dunkle Flüssigkeit wurde mit Wasser gemengt, mit verdünnter Kalilauge gewaschen und das ungelöst gebliebene destillirt. Der durch Krystallisation gereinigte Körper schmolz bei 57° und stimmt in seinen Eigenschaften mit Desoxybenzoin überein. Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel dieser Verbindung entsprechen. Es war also nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . COCl + C_6H_6 = C_6H_5 CH_2 CO C_6H_5 + HCl$$

Desoxybenzoin entstanden und stimmt dies Resultat mit der Synthese von Radziszewsky, der Desoxybenzoin durch Destillation von phenylessigsaurem und benzoësaurem Kalk erhielt, überein.

Die HH. Friedel und Crafts theilen uns mit, dass sie gleichzeitig die Synthese des Desoxybenzoïns versucht hatten, indem sie Chloracetylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid behandelten. Sie haben aber hierbei das gechlorte Acetophenon $C_6H_5COCH_2Cl$ erhalten.

Da die Ausbeute an Desoxybenzoin eine ziemlich gute ist, so beabsichtigen wir, die Reaction auf die Homologen des Benzols auszudehnen.

Obiges Resultat veranlasste uns, ferner zu versuchen, ob es nicht möglich sei in ähnlicher Weise, nach der Gleichung,

$$C_6H_5 . CO . COCl + C_6H_6 = C_6H_5 . CO . CO . S_6H_5 + HCl,$$

Benzil oder einen dem Benzil isomeren Körper aus der Phenylglyoxylsäure von Claisen zu erhalten. Indem wir genau wie bei der Phenylessigsäure verfuhren, erhielten wir ein Gemenge eines festen Körpers mit flüssigen Produkten. Der feste Körper schmolz aber bei 96°, also etwas höher wie Benzil (91°) und gab nicht die charakteristische Benzilreaction mit alkoholischer Kalilauge. Die Analyse zeigte, dass der Körper sauerstofffrei ist. Wir werden später auf diese Reaction zurückkommen.

Genf, 25. Mai 1879.

267. E. Seelig: Ueber Abkömmlinge der Schleimsäure.
(Eingegangen am 27. Mai.)

In Verfolgung seiner Untersuchungen über ungesättigte Säuren [1]) betraute mich Herr Professor Fittig in Strassburg mit Weiterführung der Arbeit Heinzelmann's [2]), welche mit dem Nachweis schloss, dass dessen Dehydroschleimsäure ($C_6H_4O_5$) bei der Behandlung mit Natriumamalgam eine bei 142° schmelzende Säure und diese ein gut krystallisirendes Barytsalz liefert.

Die Ausgangsverbindung für Dehydroschleimsäure ist die Schleimsäure ($C_6H_{10}O_8$), welche gewöhnlich durch Erwärmen von Milchzucker ($C_{12}H_{24}O_{12}$) mit verdünnter Salpetersäure dargestellt wird [3]).

Schleimsäure liefert mit Phosphorpentachlorid Chlormuconsäurechlorid, $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ [4]), welches durch Wasser zu Chlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$, zersetzt wird. — Bei Einwirkung von Natriumamalgam geht letztere in Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$ [5]), über — unter günstigen Umständen geht die Wirkung von Natriumamalgam noch weiter. — Es entsteht Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$, wie sie sich nach Crum-Brown [6]) auch unmittelbar aus Schleimsäure beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren bildet und wie sie Wislicenus [7]) neben geringen Mengen seiner Dimethylbernsteinsäure, $C_6H_{10}O_4$, aus β-Jodpropionsäure mit Silberstaub erhalten hat.

Aus Hydromuconsäure leitete Marquart [Limpricht] [8]) verschiedene Bromverbindungen ab:

$C_6H_7BrO_4 . H_2O$, Bromhydromuconsäure
$C_6H_8Br_2O_4$, Dibromadipinsäure
$C_6H_7Br_3O_4$, Tribromadipinsäure
$C_6H_6Br_4O_4$, Tetrabromadipinsäure,

von denen 3 durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in entsprechende Hydroxyverbindungen verwandelt wurden.

$C_6H_8O_5$, Oxyhydromuconsäure
$C_6H_{10}O_6$, Dioxyadipinsäure
$C_6H_{10}O_7$, Trioxyadipinsäure.

Von Tetrabromadipinsäure jedoch blieb die Zersetzungsweise bei gleicher Behandlung unaufgeklärt. Schleimsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

---

[1]) Diese Berichte IX, 119.
[2]) Ebendaselbst IX, 1198.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 4, 255; 116, 265; 165, 254.
[4]) Ibid. 100, 825; 185, 250; 165, 257.
[5]) Ibid. 132, 95; 165, 268.
[6]) Ibid. 125, 20.
[7]) Diese Berichte II, 721.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 165, 265.

Eine von der Marquardt's verschiedene Dibromadipinsäure erhielt Delbrück [Limpricht] [1]), als er bei Einwirkung von Brom auf Hydromuconsäure als Lösungsmittel für letztere Eisessig statt Wasser verwandte.

Verschieden von diesen beiden ist dann die Dibromadipinsäure von Gal und Gay-Lussac [2]), dargestellt aus Brom und Adipinsäure. Sie liefert bei der Zersetzung mit Wasser eine zweibasische Säure, Adipinweinsteinsäure, $C_6H_{10}O_6$, während Dibromadipinsäure von Delbrück durch Wasser oder besser durch Silberoxyd und Wasser in die einbasische Muconsäure, $C_6H_6O_4$, übergeführt wird.

Dehydroschleimsäure.

Heinzelmann erhielt seine Dehydroschleimsäure, indem er in zugeschmolzenen Röhren höchst concentrirte (bei 0° gesättigte) Bromwasserstoffsäure bei 100° auf Schleimsäure einwirken liess.

Obwohl sehr bald eine Schwärzung des Rohrinhaltes eintritt, geht die Einwirkung doch nur langsam von statten, so dass man bei Verwendung von etwa 2 Raumtheilen Bromwasserstoffsäure auf 1 Thl. eingefüllten Schleimsäurepulvers erst nach 100—120 stündigem Erwärmen darauf rechnen kann, dass, wenn nicht alle, so doch die meiste Schleimsäure zersetzt ist. — Mit einer Temperatur von 130° bis 140° lässt sich dieser Punkt in 8 Stunden erreichen.

Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweichen unter starkem Druck Gase, welche an der Trübung, die sie in Kalkwasser verursachten, auf Kohlensäure hinwiesen.

Der mit etwas Wasser verdünnte Rohrinhalt wurde nach einigem Stehen auf ein Asbestfilter gebracht, wo er beim Absaugen die schwarzgefärbten, festen Bestandtheile hinterliess. — In der abgesaugten, ursprünglich klaren, tiefrothbraunen, bromwasserstoffsauren Flüssigkeit waren ebenfalls noch geringe Mengen derselben enthalten und schieden sich theils nach längerem Stehen ab, oder konnten durch Eintrocknen als Rückstand erhalten werden.

Die festen Bestandtheile ergaben beim Auskochen mit Wasser (½ Liter etwa auf je 10 g angewandter Schleimsäure) einen beim Filtriren auf dem Filter zurückbleibenden, schwarzen Brei und eine gelbbraun gefärbte Lösung, aus welch letzterer sich beim Erkalten schnell braune, blättrige Krystallisationen von Dehydroschleimsäure abschieden, die im günstigen Falle 30—32 pCt. der verarbeiteten Schleimsäure betrugen.

In gleichem Sinn wie Bromwasserstoffsäure wirkt Chlorwasserstoffsäure auf Schleimsäure, jedoch unter gleichen Umständen merklich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 165, 264.

[2]) Diese Berichte IV, 627.

langsamer. Selbst nach 400stündigem Erhitzen der mit höchst concentrirter Chlorwasserstoffsäure beschickten Röhren auf 100° blieben noch beträchtliche Mengen Schleimsäure unzersetzt. Der Rohrinhalt hatte sich ziemlich hellgefärbt erhalten, entwickelte beim Oeffnen der Röhren ebenfalls unter starkem Druck Gase und lieferte bei der Verarbeitung die Dehydroschleimsäure unmittelbar in fast rein weissem Zustande. — Bei 140—150° vollzieht sich die Bildung derselben mit Chlorwasserstoffsäure in gleich befriedigender Weise in 8 Stunden, wie mit Bromwasserstoffsäure bei 130—140°.

Die von den festen Bestandtheilen des Rohrinhaltes abgesaugte Lauge zeigte bei Verwendung von Chlorwasserstoffsäure immer eine grüne Fluorescenzfarbe.

Den Darstellungen mit Brom- wie mit Chlorwasserstoffsäure gemein ist der phenolartige Geruch, welcher den beim Auslaugen der Dehydroschleimsäure entweichenden Wasserdämpfen anhaftet. In einem vorgelegten Kühler verdichten sich auch mit denselben in mehr oder minder feiner Vertheilung, manchmal auch in der vorübergehenden Form von Tröpfchen merkliche Mengen eines weissen Körpers, der in kaltem Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich ist, bei etwa 80° schmilzt und in geschmolzenem Zustand sauer auf Lakmuspapier wirkt. — Seine Natur scheint mit den bei den Darstellungen in Betracht kommenden Verhältnissen etwas zu wechseln. — Bei einigen Darstellungen wurden glänzende, elastische Blättchen vom Schmelzpunkt 83° erhalten. — Geringe Mengen weisser Theilchen gingen selbst nach sehr langem Auskochen der festen Bestandtheile des Rohrinhaltes mit den Wasserdämpfen noch über.

Der Körper findet sich nach mehr oder minder vollständiger Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren immer in anscheinend gleichen Mengen vor, wogegen die Menge der Gase mit der Dauer der Einwirkung wächst.

Auf angegebene Weise wurde eine meist braungefärbte Dehydroschleimsäure erhalten, in der beträchtlichere Verunreinigungen von Schleimsäure an der Farblosigkeit und der körnigen Beschaffenheit ihrer Krystalle leicht kenntlich waren. — In Wasser löst sich Dehydroschleimsäure beim Erwärmen ziemlich schnell auf und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung zum grösseren Theil (zu $\frac{2}{3}$ etwa) bald wieder ab, wogegen Schleimsäure auch bei Siedehitze langsam in Lösung geht und nach dem Erkalten, namentlich wenn mechanische Störungen ausgeschlossen sind, längere Zeit gelöst bleibt. — Mit Schleimsäure stark verunreinigte Dehydroschleimsäure wurde desshalb mit siedendem Wasser behandelt, bis die Farblosigkeit und die körnige Beschaffenheit des noch nicht gelösten Theiles auf Schleimsäure hinwiesen. — Die Lösung wurde abgegossen, mit Thierkohle entfärbt und lieferte beim Erkalten eine mit nur wenig Schleim-

säure verunreinigte Krystallisation von Dehydroschleimsäure, welche nach mehrstündigem Stehen vorsichtig von der Mutterlauge getrennt wurde. — Nach abermaligem vorsichtigen Umkrystallisiren waren unter dem Mikroskop selten mehr Verunreinigungen von Schleimsäure, für welche die scharfkantige und gedrungene Ausbildung der Krystalle als kennzeichnend betrachtet wurde, zu unterscheiden. — Bei der sehr dünnblättrigen Beschaffenheit, in der sich von Dehydroschleimsäure die einzelnen Krystalle gewöhnlich abscheiden, sind deren Krystallisationen weich anzufühlen und besitzen lebhaften Seidenglanz. Sie bestehen, dem Mikroskop nach, aus Nadeln oder Blättchen, zum Theil auch aus spitzen Pyramiden mit einer gegen die Längsausdehnung geneigten Parallelstreifung oder aus einzelnen Tafeln. — Die Nadeln scheinen sich namentlich bei schneller Abscheidung von Krystallisationen in überwiegender Menge zu bilden, sind manchmal gekrümmt und netzartig verschlungen. — Die Blättchen sind meist reihenweise oder packetartig aneinandergelagert.

In dieser durch einfaches Umkrystallisiren gereinigten Form wurde die Dehydroschleimsäure im Lauf der Arbeit fast ausschliesslich verwendet, jedoch nicht ohne zu einigen Bedenken in Betreff ihrer Reinheit Anlass zu geben, welchen nur nicht Rechnung getragen wurde, da das zur Reinigung in Betracht gezogene Barytsalz hierzu wenig geeignet und auch die Voraussetzung gerechtfertigt erschien, dass die muthmasslich sehr geringfügigen Verunreinigungen die spätere Verwendung nicht beeinträchtigen würden, was aber ebenfalls nur zweifelhafte Bestätigung fand.

Verbrennungen solcher Dehydroschleimsäure führten zu folgenden Ergebnissen:

	C	H	verbrannte Mengen
Verbrennung I	46.13 pCt.	3.14 pCt.	0.1104
- II	46.18 -	2.75 -	0.2037
$C_6H_4O_5$ verlangt	46.15 -	2.57 -	

Dehydroschleimsaurer Baryt.

Aus heiss concentrirten Barytsalzlösungen schieden sich beim Erkalten kurzstenglige, harte Krystalle aus, welche für die Untersuchung von der noch warmen Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier getrocknet wurden. — Bei schneller, künstlicher Kühlung traten statt ihrer dünngestreckte, weiche, zu concentrischen Gruppen sich vereinigende Nädelchen auf, die sich in Wasser bei allmäligem Erwärmen ziemlich leicht lösten, beim Eintragen in heisses Wasser jedoch augenscheinlich eine Umwandlung in das harte Salz erfuhren, das unverhältnissmässig grössere Mengen von Wasser zur Auflösung erfor-

derte. — In einigen Fällen wurden nach längerem Stehen von Lösungen in der Kälte auch warzenartige Ausscheidungen, die sich unter dem Mikroskop als Vereinigungen feiner Nädelchen darstellen, beobachtet.

Die Ergebnisse der Analyse gestalteten sich folgendermaassen:

	H_2O		Ba	verwendete Mengen
hartes Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne	40.73 pCt.	0.3280
verliert bei 180° . . .	12.97 pCt.	Trockne v. 180° . .	46.80 -	
- 230° . . .	13.39 -	- 230° . .	47.03 -	
weiches Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne	34.22 -	0.2507
verliert bei 180° . . .	27.01 -	Trockne v. 180° . .	46.93 -	
es verlangen:				
$BaC_6H_2O_5 + 0H_2O$.	—	. . . .	47.08 -	
$BaC_6H_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$	13.39 -	. . . .	40.77 -	
$BaC_6H_2O_5 + 6H_2O$.	27.07 -	. . . .	34.34 -	

Demnach:

hartes Salz: $BaC_6H_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$
weiches Salz: $BaC_6H_2O_5 + 6H_2O$.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure.

Barytsalze.

Meist wurden 5 g Dehydroschleimsäure mit $\frac{1}{2}$ l Wasser übergossen der Einwirkung von 4 procent. Natriumamalgam (500 g) bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde von Zeit zu Zeit dem hemmenden Einfluss der sich anreichernden Natronlauge begegnet. Nach vollständiger Verflüssigung des Quecksilbers wurde dann die Flüssigkeit abgegossen, neutralisirt, stark eingedampft und auf dem Wasserbad in einer geräumigen Porcellanschale vollends zur Trockne gebracht. Rechtzeitige Behandlung mit Glasstab und Pistill lieferte den Trockenrückstand in Form eines feinen Pulvers, das bei nur schwach alkalischer wie bei schwach saurer Reaction sich immer mehr oder minder gelblich färbte, und in einem geräumigen Stöpselglas unter wiederholtem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt wurde.

Es erschien dabei vortheilhaft, durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure die Salzmasse anfänglich möglichst in der Pulverform zu erhalten und erst, wenn Verdunstungsproben auf annähernde Vollständigkeit des Auszuges hinweisen, die Schwefelsäure reichlicher zuzusetzen.

Gewöhnlich gestattete schon das Abhandenkommen der gelben Färbung einigen Schluss auf die Erschöpfung der Salzmasse.

Die ätherische Lösung wurde nach jedesmaligem, kräftigen Schütteln durch ein Filter von der Salzmasse abgegossen, und nach Bedarf durch frischen Aether ersetzt. Sie hinterliess beim Abdestilliren des Aethers einen meist gelb gefärbten, dicken Syrup, welcher etwas Aether in ziemlich fester Bindung zurückzuhalten schien, beim Versetzen mit Wasser sich in Tropfenform absonderte, beim Kochen jedoch schnell in Lösung ging. — Mit den Wasserdämpfen entweichen pfeffermünzartig riechende Verbindungen, welche sich beim Verdichten der Dämpfe in Form von Trübung oder von feinen Flocken zu erkennen gaben. — Die wässrige Lösung des Syrups lieferte beim Abdunsten auf dem Wasserbad wieder einen Syrup, der erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer weichen krystallinischen, augenscheinlich noch von geringen Mengen von Syrup durchsetzten Masse erstarrte. — Das Gewicht derselben entsprach dem der verarbeiteten Dehydroschleimsäure.

Zur Darstellung von Barytsalz aus dieser Masse wurde ihre (etwa 150 ccm Wasser enthaltende) Lösung mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. In der filtrirten, meist braun gefärbten, neutralen Lösung trat manchmal eine derb ausgebildete Krystallisation auf, welche durch vorsichtiges Umkrystallisiren in die Form von ähnlichen Nädelchen, wie sie das harte Barytsalz von Dehydroschleimsäure gezeigt hatte, gebracht werden konnte. — Andere Darstellungen lieferten dieselben derben Krystalle. Bei dem Versuch jedoch, sie umzukrystallisiren, trat kaum, dass nahe der Siedetemperatur fast vollständige Auflösung erzielt war, Ausscheidung in Form eines durchscheinenden, beträchtlich schweren, löslichen Pulvers ein, wie es sich einmal auch aus schon mehrfach umkrystallisirtem, nadelförmigen Salz gebildet hatte, als dieses beim Erwärmen mit einer zur Auflösung bestimmten Wassermenge mit dem Boden des verwendeten und erhitzten Gefässes in Berührung geblieben war. — Eine Ueberführung des aus feinen Blättchen bestehenden Pulvers in die Nadeln gelang nie vollständig. Wenn auch Nadeln auskrystallisirten, so waren sie immer von kleinen, weissen Punkten oder Wärzchen begleitet, welche bei der Behandlung mit heissem Wasser die vollständige Umwandlung der Nadeln in das Pulver veranlassen und nach mehrmaligen Krystallisationsversuchen immer zahlreicher zu werden schienen.

In solchen Wärzchen, die augenscheinlich mit dem aus heisser Lösung sich abscheidenden Pulver übereinstimmten, krystallisirte das Salz manchmal auch aus ursprünglicher, durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt unmittelbar erhaltenen Lösung nach längerem Stehen aus. Gewöhnlich aber schied es sich noch während des Neutralisirens, namentlich wenn stärker gekocht wurde, in der Pulverform ab.

Die Mutterlauge dieses Salzes, welche beim Erhitzen grosse Neigung zu stossen zeigte, lieferte mit weiterer Entziehung des

Wassers eine aus mikroskopisch feinen Nädelchen bestehende, undurchsichtige, weisse Ausscheidung, welche, nachdem sie sich durch fortgesetztes Einengen in einen noch etwas dünnflüssigen Brei verwandelt hatte, auf dem Filter von der Flüssigkeit abgesaugt, getrocknet und so in die Form einer verfilzten, nach dem Zerreissen mehlartigen Salzmasse gebracht wurde. — Die abgesaugten Flüssigkeitsreste enthielten neben mehlartigem Salz meist noch geringe Mengen krystallisirbaren Salzes, hinterliessen ausserdem beim Eintrocknen oft auch eine dextrinartig erstarrende Masse.

Die beiden Formen des krystallisirbaren Salzes sind bei gewöhnlicher Temperatur dem Anschein nach gleich schwerlöslich. Bei Steigerung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des nadelförmigen merklich, die des pulverförmigen beträchtlich weniger zu.

Von mehlartigem Salz scheint die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur etwas grösser als von krystallisirbarem zu sein, wird aber durch höhere Temperatur wenig gesteigert. Das Salz scheidet sich dann, einmal in Lösung, erst nach sehr starkem Einmengen wieder ab.

In der ursprünglichen, gemeinschaftlichen Lösung scheint das mehlartige Salz die Bildung der Nadelform des krystallisirbaren zu begünstigen, die Abscheidung desselben aber im Allgemeinen zu verzögern.

Das Mengenverhältniss der beiden Salze, wie auch das Auftreten des dextrinartigen Rückstandes scheint von den bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure in Betracht kommenden Temperaturen abhängig zu sein. War dieselbe niedrig, so überwog das krystallisirbare Salz, war sie hoch, so wurde neben geringen Mengen des dextrinartigen Körpers viel mehlartiges Salz erhalten.

Die Untersuchung ergab:

	H_2O		Ba	verwendete Mengen
nadelförmig krystallis. Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne	36.65 pCt.	0.5831
verliert bei 180° . . .	21.36 pCt.	Trockne v. 180° . .	46.56 -	
pulverförmig krystallis. Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne	41.15 -	0.2562
verliert bei 180° . . .	11.55 -	Trockne v. 180° . .	46.75 -	
mehlartiges Salz		enthält bezugn. auf Lufttrockne	42.77 -	0.2068
verliert bei 180° . . .	8.22 -	Trockne v. 180° . .	46.60 -	
es verlangen:				
$BaC_6H_4O_5 + 0 H_2O$.	0.00 -	. . . .	46.75 -	
- $+ 1\frac{1}{2} H_2O$	8.44 -	. . . .	42.81 -	
- $+ 2 H_2O$.	10.94 -	. . . .	41.64 -	
- $+ 4\frac{1}{2} H_2O$	21.66 -	. . . .	36.68 -	

Demnach:

nadelförmiges, krystallisirb. Salz: $BaC_6H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$
pulverförmiges . . . . - : $BaC_6H_4O_5 + 2H_2O$
mehlartiges . . . . - : $BaC_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Die Entwässerung der Salze geht selbst bei hoher Temperatur nur langsam von Statten, lässt jedoch ihrem Verlauf bei niedereren Temperaturen nach vermuthen, dass sie, wenn auch noch langsamer, schon mit diesen vollständig erreicht werden könne. Sie konnte auch schon mittelst Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich weit getrieben werden. Das mehlartige Salz lieferte unter dem Einflusse derselben nach längerem Stehen einen Rückstand, dessen Wassergehalt sich auf nicht ganz $\frac{1}{2}$ Molekül berechnete. Krystallisirbares Salz enthielt nach sehr langem Stehen über Schwefelsäure noch etwas über $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

Bei 180° scheint für letzteres schon eine Zersetzung in Betracht zu kommen, indem es sich dabei dauernd gelblich färbte. Nach längerem Erhitzen auf 250° war auch eine weitere Gewichtsabnahme bemerkbar, wogegen das mehlartige Salz bei 180° wie 250° sich in Aussehen wie Gewicht kaum veränderte.

Säuren.

Lösungen derselben wurden aus den Lösungen der Barytsalze durch genaues Ausfällen des Barytgehaltes mit Schwefelsäure gewonnen und nach starkem Einengen der Verdunstung über Schwefelsäure überlassen.

Dabei lieferte krystallisirbares Salz dünne, weiche Täfelchen, welche in Wasser und Alkohol sich sehr leicht lösten, etwas weniger in Aether, in Chloroform sehr wenig, in Chlorkohlenstoff gar nicht löslich waren.

Aus dem mehlartigen Salze wurden glashelle, meist gross und massig ausgebildete, harte Krystalle erhalten, deren Löslichkeit geringer zu sein, den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber aber in ähnlichem Verhältniss, wie die Löslichkeit der weichen Krystalle, zu stehen schien. Der Geschmack der beiden Säuren kam dem von Weinsäure sehr nahe.

Von ihren Lösungen färbten sich namentlich solche der weichen Säure beim Stehen oder Behandeln an der Luft leicht gelb und zuletzt tiefbraunroth.

Die Untersuchung ergab:

	H_2O pCt.		C pCt.	H pCt.	verwendete Mengen
weiche Säure		enthält bezugn. auf Lufttrockne	45.37	3.93	0.2529
harte Säure verliert bei 100° . . .	9.99	enthält bezugn. auf Trockne v. 100° . .	45.28	3.92	0.2993
es verlangen:					
$C_6H_6O_5$	0.00	. . . .	45.57	3.80	
$C_6H_6O_5 + H_2O$ . . .	10.22	. . . .			

Die einfachsten Formeln wären demnach für:

weiche Säure $C_6H_6O_5$,

harte Säure (bei gewöhnl. Temp.) $C_6H_6O_5 + 1H_2O$.

Die weiche Säure schmilzt bei 146°, verlor dabei nicht merklich an Gewicht, färbte sich kaum etwas gelblich und erstarrte beim Erkalten schön krystallinisch.

Von der entwässerten, harten Säure liegt der Schmelzpunkt bei 173°. Er sank bei mehrmaliger Bestimmung an ein und derselben Probe beständig etwas. Das Schmelzen bei Luftzutritt findet unter Abgabe von Dämpfen und Gewichtsverminderung statt. Die gelblich gefärbte Schmelze lieferte aber noch mehlartiges Barytsalz.

Silbersalze.

Versetzt man die Barytsalzlösungen mit Lösung von Silbernitrat, so entstehen weisse, aus mikroskopisch feinen Nädelchen bestehende Niederschläge, die in heissem Wasser nahezu so schwerlöslich waren, wie in kaltem und deshalb nicht umkrystallisirt, sondern durch mehrmaliges Decantiren im Gefäss und Auswaschen auf dem Filter gereinigt wurden. Geringe Mengen von Baryt waren in solchem Salz jedoch immer vorhanden. Es wurden deshalb die zur Untersuchung verwendeten Mengen statt aus Baryt-, aus Ammoniaksalzlösungen gefällt.

In getrocknetem Zustande bildeten die beiden Salze mehr oder minder dichte Pulver und besassen nachstehende Zusammensetzung:

	H_2O pCt.		Ag pCt.	C pCt.	H pCt.	verwendete Mengen
Salz der weichen Säure verliert bei 100° . . .	0.28	enthält bezugn. auf Trockne v. 100° . .	56.66	18.99	1.35	0.2462
Salz der harten Säure verliert bei 100° . . .	0.23	enthält bezugn. auf Trockne v. 100° . .	58.04			0.2669
es verlangen:						
$Ag_2C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	2.36	. . . .	56.69	18.90	1.31	
$Ag_2C_6H_4O_5$	0.00	. . . .	58.06			

Demnach:

Silbersalz der weichen Säure, $Ag_2C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$,

- - harten - , $Ag_2C_6H_4O_5$.

Beim Erhitzen verpuffen die Salze sehr leicht und zwar tritt dieser Punkt bei schneller Steigerung der Temperatur für das Salz der weichen Säure bei etwa 200°, für das der harten bei etwa 160° ein. Bei längerer Dauer der Einwirkung vermögen diese heftige Zersetzung schon beträchtlich niedrigere Temperaturen herbeizuführen. Eine langsame, kaum merkliche Zersetzung scheint für das Salz der weichen Säure schon bei 100° ihren Anfang zu nehmen. Deutlich wahrnehmbar wird eine solche nach längerer Einwirkung von 130°.

Das Salz der harten Säure dagegen beginnt sich nach längerer Einwirkung von 110° zu schwärzen und mit der Schwärzung erst beginnt bei ihm, wie beim Salz der weichen Säure, eine merkliche Gewichtsverminderung.

Kalksalze.

Behufs Darstellung derselben wurde aus den Lösungen der Barytsalze der Barytgehalt genau ausgefällt und durch Kalk ersetzt.

Das Kalksalz der weichen Säure schied sich nach geeignetem Einengen seiner Lösung beim Erkalten derselben in Form von halb flockigen, halb pulverigen Theilchen aus, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als Zusammenhäufungen von feinen Nädelchen, ähnlich denen des Barytsalzes erwiesen, in ihrer Abscheidung manchmal durch mechanische Störung beschleunigt werden konnten, und in kaltem wie in warmem Wasser merklich löslicher waren, als das entsprechende Barytsalz.

Als Kalksalz der harten Säure wurde aus stark eingeengter Lösung beim Stehen über Schwefelsäure eine gelatinöse Ausscheidung erhalten, welche zur Wiederaufnahme mit Wasser beträchtlich grössere Mengen erforderte, als ausgereicht hatten, um es in Lösung zu erhalten. In Alkohol war es unlöslich und wurde durch Zusatz desselben als trüb durchscheinende Gelatine gefällt, sodann abgesaugt und über Schwefelsäure gestellt.

Die hornartig eingetrocknete Masse wurde fein gerieben in Untersuchung genommen.

Letztere ergab:

	H_2O		Ca	verwendete Mengen
Salz der weichen Säure		enthält bezugn. auf Lufttrockne	15.76 pCt.	0.2323
verliert bei 180°	23.87 pCt.	Trockne v. 180° . .	20.71 -	
Salz der harten Säure		enthält bezugn. auf Trockne v. H_2SO_4	18.00 -	0.2590
verliert bei 230°	12.57 -	Trockne v. 230° . .	20.58 -	
es verlangen:				
$CaC_6H_4O_5 + 0\,H_2O$.	0.00 -	. . . .	20.41 -	
- $+ 1\frac{1}{2}\,H_2O$	12.11 -	. . . .	17.94 -	
- $+ 3\frac{1}{2}\,H_2O$	24.32 -	. . . .	15.44 -	

Demnach:

Kalksalz der weichen Säure: $CaC_6H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$,

- - harten - $CaC_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Die vollständige Entwässerung dieser Salze ist ebenso schwierig, wenn nicht noch schwieriger, als die der Barytsalze. Bei höheren Temperaturen scheinen sie jedoch leichter als letztere eine weitergehende Zersetzung zu erfahren.

Nach vorliegender Untersuchung entstehen bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure in (mit der Temperatur der Darstellung!?) wechselnden Mengen zwei Säuren:

$C_6H_8O_5$ weiche Säure vom Schmelzpunkt 146°

$C_6H_6O_5 + 1H_2O$ harte - - - 173°,

von denen die wasserfreie in wässriger Lösung, die wasserhaltige bei höherer Temperatur sich leichter zu zersetzen scheinen.

Von Dehydroschleimsäure unterscheiden sie sich durch ihre leichte Löslichkeit, ihre Empfindlichkeit in wässriger Lösung und durch ihre Nichtflüchtigkeit.

Salze derselben sind:

$Ag_2C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$	weiche Säure
$Ag_2C_6H_5O_5$	harte -
$BaC_6H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$	weiche -
$BaC_6H_4O_5 + 2H_2O$	weiche -
$BaC_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$	harte -
$CaC_6H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$	weiche -
$CaC_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$	harte - .

Salze der Dehydroschleimsäure sind:

$Ag_2C_6H_2O_5$ (Heinzelmann)

$BaC_6H_2O_5 + 6H_2O$

$BaC_6H_2O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$

$CaC_6H_2O_5 + 3H_2O$ (Heinzelmann).

Die wasserfreie der beiden neuen Säuren also liefert ein wasserhaltiges Silbersalz, das sich bei höherer Temperatur schwerer zersetzt, als das Silbersalz der wasserhaltigen Säure; liefert ferner wasserreiche, noch gut krystallisirende Erdalkalisalze, welche wie auch die wässrigen derselben im Gegensatz zu dem Verhalten der Silbersalze, sich beim Erhitzen leichter zu zersetzen scheinen, als die Erdalkalisalze der harten Säure. — Ein Krystallisationsvermögen kommt letzteren zum Theil in nur untergeordnetem Grade (Barytsalz) zum Theil gar nicht (Kalksalz) zu. Zur Auflösung erfordern sie ziemlich viel Wasser, erhalten sich jedoch einmal gelöst, auch in bedeutend geringeren Mengen noch in Lösung.

An den Silbersalzen der beiden Säuren macht sich in hervortretendem Grade die Erscheinung bemerkbar, dass eine bei schnellem Erhitzen erst mit höheren Temperaturgraden sich vollziehende heftige Zersetzung auch nach längerer Einwirkung von beträchtlich niederen Temperaturen eintritt.

Mit dehydroschleimsaurem Salz bietet das Barytsalz der weichen Säure in Betreff des Aeusseren wie in Betreff der Bildung seiner verschiedenen Formen einige Aehnlichkeit dar. — Die Löslichkeit von dehydroschleimsauren Erdalkalisalzen scheint beträchtlicher zu sein, als die Löslichkeit von betreffenden Salzen der neuen Säuren.

Die Kalksalze der 3 Säuren sind dann durchgängig leichter löslich, als die Barytsalze.

Den Erdalkalisalzen derselben gemein ist endlich die Schwierigkeit, mit der sie sich entwässern lassen.

---

268. M. Jaffe: Ueber die nach Einführung von Brombenzol und Chlorbenzol im Organismus entstehenden schwefelhaltigen Säuren.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Durch die im 7. Hefte dieser Berichte enthaltenen Mittheilung von Baumann und Preusse über Bromphenylmercaptansäure sehe ich mich veranlasst, in Kürze die Resultate einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung zu veröffentlichen, welche sich mit demselben Gegenstand beschäftigt hat und die Angaben der genannten Forscher in den meisten Punkten bestätigt.

Vor einiger Zeit [1]) beschrieb ich eine nach Fütterung mit Orthonitrotoluol im Harn von Hunden auftretende Säure, die Monitrotoluolsäure, welche sich durch die Eigenschaft auszeichnet, die Polarisationsebene stark nach links abzulenken und Kupferoxyd in alkalische Lösung beim Erwärmen zu reduciren. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{15}NO_9$ und zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure oder besser noch mit verdünnter Schwefelsäure in Orthonitrobenzylalkohol ($C_7H_7NO_3$) und eine Kupferoxyd reducirende, leicht zersetzliche Säure, deren Reindarstellung bis jetzt nicht gelungen, die aber, wie ich vermuthe, in die Gruppe der Kohlenhydratsäuren gehört und vielleicht die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7$ besitzt.

$$C_{13}H_{15}NO_9 + H_2O = C_7H_7NO_3 + C_6H_{10}O_7.$$

Die Mononitrotoluolsäure wäre hiernach als eine glycosidartige Verbindung aufzufassen.

Mit dem weiteren Studium der im Harn auftretenden, linksdrehenden Körper beschäftigt, wurde ich im Herbst vorigen Jahres in Berlin durch Hrn. Baumann darauf aufmerksam gemacht, dass eine Verbindung mit dieser Eigenschaft nach Fütterung mit Brombenzol ausgeschieden wird und dass in ihr vielleicht derselbe Paarling enthalten ist, wie in der Monitrotoluolsäure. Gleichzeitig war Hr. Baumann so gütig mich zu ermächtigen, von dieser seine Beobachtung im Interesse meiner Arbeit Gebrauch zu machen, d. h. die Fütterung mit Brombenzol zum Zweck der Isolirung des linksdrehenden Atomcomplexes zu benutzen, eine Erlaubniss, von der ich um so lieber Gebrauch machte, als das Brombenzol von Hunden in viel grösseren Dosen und viel länger vertragen wird, als das immerhin nicht ganz

---

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. II.

ungiftige Nitrotoluol. Noch bequemer und unschädlicher erwies sich in dieser Beziehung, wie ich mich bald überzeugte, das Monochlorbenzol, nach dessen Darreichung constant eine ungemein starke Linksdrehung im Harn beobachtet werden kann. Die Reindarstellung der betreffenden Derivate der Brom- und Chlorbenzole stiess auf bisher nicht übewundene Schwierigkeiten, offenbar aus dem Grunde, weil sie äusserst leicht zersetzlicher Natur sind. Säuert man den Brombenzolharn mit Salzsäure an, so verliert er alsbald die Fähigkeit der Linksdrehung; nach einigen Minuten trübt sich der Urin und scheidet allmälig eine krystallinische Substanz aus, welche bei weiterer Untersuchung mein Interesse in hohem Grade fesselte, da sie sich als schwefelhaltig (ausserdem brom- und stickstoffhaltig) erwies und für die Kenntniss der schwefelhaltigen Produkte des thierischen Stoffwechsels von Wichtigkeit zu werden versprach. Es ist dieselbe Substanz, welche Baumann und Preusse als Bromphenylmercaptansäure bezeichnet und in nahezu erschöpfender Weise beschrieben haben. Ich begann ihre Untersuchung und führte sie bis zu den alsbald mitzutheilenden Resultaten, ohne eine Ahnung davon zu haben, dass die genannten Forscher die schwefelhaltige Säure ebenfalls dargestellt und dass sie überhaupt noch mit dem Studium der Umwandlungen der Brombenzole im Thierkörper beschäftigt waren.

Erst durch eine Notiz in einer andern Arbeit von Baumann und Preusse [1]) und eine hieran sich knüpfende Correspondenz mit Hrn. Baumann erfuhr ich, dass wir, ohne es zu wissen und zu wollen, auf demselben Arbeitsfelde uns bewegten und unabhängig von einander zu fast denselben Ergebnissen gelangt waren.

Uebrigens war für mich die Untersuchung der schwefelhaltigen Säure schon aus dem Grunde unerlässlich, weil ich sie für einen Bestandtheil der sehr complicirt zusammengesetzten, linksdrehenden Verbindung halten musste und ohne sie zu einer genaueren Kenntniss des letzteren nicht glaubte gelangen zu können. Dass sie nicht präformirt im Harn enthalten, sondern an andere Atomcomplexe fester gebunden ist, geht daraus hervor, dass ihre Abscheidung nach starkem Ansäuern des Harns nicht sofort, sondern sehr allmälig bei gleichzeitigem Verschwinden der Linksdrehung erfolgt, und dass, wie auch Baumann und Preusse hervorheben, die betreffende Verbindung durch Bleiessig nicht gefällt wird, während die Säure selbst mit Bleisalzen unlösliche Niederschläge giebt.

Die Darstellung der Säure geschah entweder nach einem dem von Baumann und Preusse benutzten ähnlichen Verfahren oder gewöhnlich in folgender Weise. Der frische Harn wurde zunächst abgedampft und mit Alkohol extrahirt. Nach mehrwöchentlicher Fütterung

---

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. III, Hft. 1.

mit Brombenzol wurden dann die alkoholischen Auszüge vereinigt, nach dem Abdestilliren des Alkohols der Rückstand mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit grossen Portionen Aether geschüttelt. Aus der Aetherlösung erhält man die Substanz nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braunen Syrup, der nach Uebergiessen mit Wasser alsdald krystallisirt. Zur Reinigung wird die Masse in Ammoniak gelöst, abermals mit Aether geschüttelt, welche viele Verunreinigungen entfernt, die ammoniakalische Lösung zur Krystallisation eingedampft. Man erhält so ein in langen Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Ammoniaksalz, welches nach 1—2 maligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig farblos ist. Aus dem Ammoniaksalz wird die Säure durch verdünnte Salzsäure abgeschieden und aus heissem, verdünnten Alkohol oder aus heissem Wasser unter Zusatz von Eisessig umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sie sich dann in farblosen Nadeln oder dünnen Prismen aus. Sie schmilzt bei 152° und entwickelt bei weiterem Erhitzen einen eigenthümlich unangenehmen Geruch, der, wie es scheint von einer flüchtigen Schwefelverbindung herrührt. Derselbe Geruch entsteht auch sonst bei den verschiedensten Behandlungen der Säure, z. B. bei der Spaltung mit Salzsäure. Mit Alkalien bildet die Säure lösliche, mit vielen Metalloxyden unlösliche Salze. Das Bariumsalz erhielt ich als schwer lösliche, in Krystallwarzen krystallisirende Verbindung.

Durch Behandlung der Säure mit Wasser und Natriumamalgam lässt sich das Brom leicht entfernen und eine Säure darstellen, welche leichter löslich, wie die ursprünglich bromhaltige, ihr aber sonst sehr ähnlich ist, auch wie diese beim Kochen mit Salzsäure eine stickstoffhaltige Substanz mit basischen Eigenschaften abspaltet (s. u.).

Die Analyse ergab Zahlen, aus welchen sich sowohl die Formel $C_{10}H_{12}NBrSO_3$ als auch eine Formel $C_{21}H_{22}N_2Br_2S_2O_5$ ableiten liess. Die erstere, mit der die Zahlen besser übereinstimmen und welche auch mit Rücksicht auf die Zahlen der Chlorwasserstoffspaltungsprodukte unbedingt den Vorzug verdient, unterscheidet sich nur in dem um 2 Atome grösseren Wasserstoffgehalt von der Formel $C_{10}H_{10}NBrSO_3$, welche Bauman und Preusse aus ihren Analysen berechnet haben. Auch für den Brom- und Schwefelgehalt erhielt ich etwas grössere Zahlen wie diese Forscher. Woher diese, wenn auch unbedeutende Differenzen in unseren analytischen Resultaten rühren, vermag ich vor der Hand nicht zu beurtheilen[1]).

---

[1]) Die Brombestimmung No. 1 geschah in folgender Weise: Die Substanz wurde mit Aetzkalk in der gewöhnlichen Weise verbrannt, die salpetersaure Lösung des Röhreninhalts mit Silbernitrat gefällt, der Niederschlag zur Entfernung des beigemengten Schwefelsilbers mehrmals mit Ammoniak ausgekocht, die vereinigten, ammoniakalischen Lösungen wieder mit Salpetersäure angesäuert und das nunmehr rein ausgeschiedene Bromsilber gewaschen und gewogen.

In No. 2 wurde das Brom nach der Methode von Carius (Erhitzen mit Salpetersäure spec. Gew. 1.5 und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohre auf ca. 260°)

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2Br_2S_2O_6$	$C_{11}H_{12}NBrSO_3$	$C_{11}H_{10}NBrSO_3$ (nach Baumann und Preusse)
C	41.67	41.51		41.5	41.5	41.7
H	4.06	4.07		3.6	3.6	3.2
N	4.82	5.15		4.6	4.4	4.4
Br	24.9	25.8	25.77	26.4	25.1	25.3
S	10.7	10.6	9.85	10.5	10.0	10.1.

Bariumsalz[1]).

	Gefunden			Berechnet für $(C_{22}H_{20}N_2Br_2S_2O_6)Ba + 2H_2O$	$(C_{11}H_{10}NBrSO_3)_2Ba + 2H_2O$
H_2O	4.4	4.1	4.3	4.6	4.4
Ba	18.0	17.56	17.72	18.4	17.7.

Zersetzung durch Säuren.

Durch Kochen mit Chlorwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) am aufsteigenden Kühler wird die schwefelhaltige Säure alsbald gelöst und beim Erkalten scheidet sich eine in langen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche sich als das salzsaure Salz einer Verbindung von schwach basischen Eigenschaften herausstellte. Durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure wurde das Salz gereinigt, aus seiner wässerigen Lösung die Base durch essigsaures Ammoniak gefällt und aus heisser, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Sie ist in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich. Sie krystallisirt in feinen Nadeln oder langen, schmalen Blättchen und schmilzt (nicht scharf) bei 180—184°; bei weiterem Erhitzen entwickelt sie viel Ammoniak. Ihre salzsauren und schwefelsauren Salze verlieren die Säuren beim Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig. Bei der Oxydation der Base mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht unter anderem Blausäure und eine farblose, sehr schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende, schwefel-

bestimmt und dabei sorgfältig darauf geachtet, dass das Bromsilber, welches sich bekanntlich bei diesem Verfahren in einer eigenthümlichen, dichten Form ausscheidet und hartnäckig salpetersaures Silber zurückhält, durch lange fortgesetztes Auskochen mit viel Wasser völlig gereinigt wurde. Die Brombestimmung No. 3 habe ich nach der sehr empfehlenswerten Methode von Brüggelmann (Erhitzen in einem beiderseits offenen Rohr im Sauerstoffstrom mit vorgelegtem Natronkalk s. Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 15 u. 16) ausgeführt.

Der Schwefel wurde in No. 1 u. 2 durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron im Verbrennungsrohr, in No. 3 nach der Methode von Carius besimmt.

[1]) Die bei der Analyse des Bariumsalzes erhaltenen Zahlen stimmen mit den von Baumann und Preusse gewonnenen völlig überein.

reiche Substanz, welche sich aus dem Oxydationsgemisch nach Aufhören der Gasentwickelung in reichlicher Menge ausscheidet.

Die analytischen Zahlen stimmen, abgesehen von dem wiederum etwas höheren Wasserstoff und dem etwas grösseren Schwefelgehalt mit den von Baumann und Preusse für das gleiche Spaltungsprodukt gewonnenen überein. Es berechnet sich aus ihnen die Formel $C_9 H_{10} Br S N O_2$.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{10}BrSNO_2$	Berechnet für $C_9H_8BrSNO_2$ Baumann u. Preusse
C	39.09	39.1	39.17	39.1	39.4
H	3.9	4.1	3.99	3.6	2.9
N	5.46[1])	—	—	5.07	5.1
Br	28.77	29.2	29.9	29.0	29.2
S	12.72	—	—	11.6	11.7.

Die anderweitigen, bei der Einwirkung von Mineralsäuren entstehenden Spaltungsprodukte habe ich noch nicht untersucht. Ueber das Verhalten der schwefelhaltigen Säure gegen Alkalien und gegen Natriumamalgam hatte ich Versuche begonnen, welche abgebrochen wurden, als ich erfuhr, dass Baumann und Preusse sich mit der Säure beschäftigten.

Das Monochlorbenzol liefert, wie ich schon erwähnte, im Thierkörper Derivate, welche denen des Brombenzols genau entsprechen. Die schwefelhaltige Säure, welche nach dem Vorgange von Baumann und Preusse passend als Chlorphenylmercaptursäure zu bezeichnen wäre, ist hier in etwas festerer Bindung als in den Brombenzolharn, und da sie ausserdem in Wasser viel leichter löslich ist wie die Bromphenylsäure, so lässt sie sich durch Ansäuern des frischen oder vorher mit Bleiessig entfärbten Urins nur schwer und mit sehr grossem Verlust darstellen. Sie wird am reichlichsten gewonnen, wenn man genau nach derselben Methode verfährt, die ich oben für die Darstellung des Bromderivates beschrieben.

Die Chlorphenylmercaptursäure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in farblosen Blättchen, bei langsamer Ausscheidung aus Aether in dünnen, wasserhellen, rhombischen Tafeln. Sie ist in Wasser

---

[1]) Zur Stickstoffbestimmung diente ein durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure dargestelltes, bei 185° schmelzendes Präparat, zu den übrigen Analysen Spaltungsprodukte, welche mit Salzsäure gewonnen waren. Die Brombestimmungen wurden durch Erhitzen mit Aetzkalk in der Weise ausgeführt, dass die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung des Röhreninhalts vor der Fällung mit Silbernitrat erst mit einer Lösung von Eisenoxydsulfat versetzt und filtrirt wurde, um hierdurch den in der Flüssigkeit einthaltenen Schwefelwasserstoff als Schwefel zu entfernen, s. Fresenius quantit. Analyse.

Die Schwefelbestimmung wurde durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron im Verbrennungsrohr ausgeführt.

leichter löslich, wie die Bromsäure, in Aether, wenn sie rein ist, fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153—154° also dem des Bromderivats sehr nahe. Im übrigen ist ihr Verhalten dem des letzteren durchaus analog, nur wird sie durch Natriumamalgam schwerer angegriffen als jenes. Das Ammoniaksalz und das Bariumsalz wurden als schön krystallisirende, ziemlich schwer lösliche Verbindungen dargestellt.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche wiederum mit den Formeln $C_{22} H_{22} N_2 Cl_2 S_2 O_5$ oder $C_{11} H_{12} N Cl S O_3$ annähernd übereinstimmen [1]).

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{22}N_2Cl_2S_2O_5$	Berechnet für $C_{11}H_{12}NClSO_3$
C	48.56	—	—	48.7	48.2
H	4.87	—	—	4.2	4.3
N	6.08	—	—	5.4	5.1
Cl	13.0	13.16	—	13.7	12.9
S	11.35	11.78	11.31	12.3	11.7.

Durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure wird aus der Chlorphenylmercaptursäure eine basische Substanz erhalten, welche dem Spaltungsprodukt der Bromphenylsäure zum Verwechseln ähnlich ist, in Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt, aber in heissem Wasser und verdünntem Alkohol etwas leichter löslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 182 — 184°.

Eine Bestimmung von Stickstoff, Chlor und Schwefel (letztere beiden Elemente nach der Carius'schen Methode) gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $C_9 H_{10} Cl N S O_2$
N	6.2	6.0
Cl	16.0	15.3
S	13.76	13.82.

Bis hierher waren meine Untersuchungen gelangt, als die Arbeit von Baumann und Preusse erschien, welche die Erkenntniss der in Rede stehenden schwefelhaltigen Verbindungen viel weiter gefördert hatten, als es mir bis dahin gelungen war und namentlich durch den Nachweis des Bromphenylmercaptans und der Essigsäure unter den Spaltungsprodukten ein überraschendes Licht in die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Substanzen gebracht haben. Hoffentlich gelingt es ihnen bald, die Structur derselben völlig klar zu legen.

---

[1]) Die Chlorbestimmung No. 1 wurde durch Verbrennen mit Kalk, Entfernung des gebildeten Schwefelwasserstoffs durch Eisenoxydulfat etc., wie oben S. 1094 ausgeführt; in No. 2 wurde das Chlor nach Brüggelmann bestimmt Schwefelbestimmung 1 und 2 mit chlorsaurem Kali und. kohlensaurem Natron im Verbrennungsrohr, No. 3 nach Brüggelmann.

Wenn ich meine Beobachtungen, so fragmentarisch sie sind, zu veröffentlichen nicht anstehe, so geschieht es in der Meinung, dass sie, die von Baumann und Preusse gewonnenen Resultate in den meisten Punkten bestätigend, bei der Neuheit des Gegenstandes nicht ganz unwillkommen sein werden.

Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass ich ebenso wie die genannten Autoren in dem Hundeharn nach Fütterung mit Brom- oder Chlorbenzol eine Substanz gefunden habe, welche gegen Eisenchlorid und gegen Silberlösung sich wie Brenzcatechin verhält, aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Man erhält sie am reichlichsten aus dem Aetherextract des wie oben behandelten Urins und trennt sie von der schwefelhaltigen Säure, indem man das Rohprodukt in verdünntem Ammoniak löst und nochmals mit Aether schüttelt, nach dessen Verdunstung sie dann als brauner, in Wasser theilweise löslicher Syrup zurückbleibt. Die Reindarstellung habe ich nicht versucht.

Königsberg i. P., Laboratorium für medicinische Chemie.

269. E. Baumann und Ferd. Tiemann: Zur Constitution des Indigos.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Es ist bekannt, dass der Indigo nicht fertig gebildet in den Pflanzen, aus welchen dieser Farbstoff gewonnen wird, vorkommt, sondern durch Gährung bei Luftzutritt aus einem in Wasser löslichen Product des pflanzlichen Stoffwechsels entsteht.

Schunck [1]) hat die indigobildende Substanz des Waids, welche er Indican nannte, untersucht und dieselbe für ein Glucosid erklärt. Schunck hielt das Indican für identisch mit einer indigoliefernden Verbindung, die er zuweilen im Harn beobachtet hatte, und welche Hoppe-Seyler [2]) als einen regelmässigen Harnbestandtheil nachgewiesen hat.

Der Eine [3]) von uns hat später gezeigt, dass das Indican des Harns und das Indican der Pflanze zwei von einander durchaus verschiedene Körper sind, und hat kürzlich in Gemeinschaft mit L. Brieger [4]) das Harnindican in reinem Zustande dargestellt und untersucht.

Dasselbe entsteht im Thierkörper aus Indol und tritt nach Eingabe dieser Verbindungen in grossen Mengen im Harn auf [5]). Die Darstellung der indigobildenden Substanz gelang aus dem Harn eines

[1]) Jahresber. d. Chem. 1855, S. 659; 1857, S. 564; 1858, S. 465.
[2]) Arch. pathol. Anat. 27, 388.
[3]) Pflüger's Arch. 13, S. 291.
[4]) Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 3, Heft 4.
[5]) Jaffé, Centralbl. med. Wischensch. 1872.

Hundes, welcher in 5 Tagen ca. 18 g Indol bekommen hatte, nach einem Verfahren, das der Eine von uns bereits zur Gewinnung von phenolschwefelsaurem Kalium aus dem „Carbolharn" von Menschen und Hunden benutzt hat.

L. Brieger und der Eine von uns haben das Harnindican als Indoxylschwefelsäure bezeichnet, deren Kaliumsalz durch Umkrystallisiren aus Alkohol in blendend weissen Tafeln und Blättchen erhalten wurde. Die Analysen haben mit der Formel $C_8H_6NSO_4K$ scharf stimmende Werthe ergeben.

Constitution der Indoxylschwefelsäure.

Die Indoxylschwefelsäure zeigt sowohl in ihren chemischen Eigenschaften, als auch hinsichtlich ihrer Entstehung im Thierkörper die grösste Aehnlichkeit mit den Aetherschwefelsäuren der Phenole.

Sie kann, wie die letzteren, nicht in reinem Zustande gewonnen werden und ist, wie diese, am beständigsten in ihrer Kaliumverbindung. In Berührung mit verdünnten Mineralsäuren erleidet sie schon in der Kälte allmählich Zersetzung, die beim Erwärmen sehr rasch verläuft. Das Kaliumsalz der Säure wird in gleicher Weise zerlegt, wenn man es in neutraler Lösung auf 120° erhitzt. In beiden Fällen wird unter Wasseraufnahme saures, schwefelsaures Kalium abgespalten. Die Zersetzung geschieht also nach der Gleichung:

$$C_8H_6NSO_4K + H_2O = KHSO_4 + C_8H_6N(OH).$$

Bei dieser Spaltung der Indoxylschwefelsäure entsteht ein Hydroxylderivat des Indols, welches isomer ist mit Oxindol und zum Unterschiede von diesem als Indoxyl bezeichnet wird. Wir haben alsbald versucht, das Indoxyl zu isoliren. Erwärmt man zu dem Ende eine mässig concentrirte Lösung des indoxylschwefelsauren Kaliums mit Salzsäure, so scheiden sich oelige Streifen und Tröpfchen aus der Flüssigkeit ab, welche einen fäcalartigen Geruch verbreiten. Nach kurzer Zeit verschwindet der Geruch, und gleichzeitig verwandeln sich die Oeltröpfchen in eine braune, amorphe Masse, ein Condensationsproduct des ursprünglich gebildeten Indoxyls, dem kleinere oder grössere Mengen Indigo beigemengt sind. Wird die Luft bei der Zersetzung der Indoxylschwefelsäure vollständig ausgeschlossen, so entsteht kein Indigo, sondern nur das amorphe Condensationsproduct, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform mit rother Farbe löslich ist. Dasselbe ist ohne Zweifel identisch mit einem Körper, welchen Nencki[1]) bei der Zersetzung von unreinem Harnindican mit Salzsäure erhalten hat. Die Substanz wurde noch nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande gewonnen. Durch Oxydations-

[1]) Diese Berichte IX, 300.

mittel wird sie nur schwierig angegriffen; bei der Einwirkung derselben entsteht kein Indigo.

Der Einwirkung von Alkalien widersteht die Indoxylschwefelsäure ebenso sehr wie die Phenolschwefelsäure: mehrstündiges Erhitzen ihrer alkalischen Lösung auf 160—170° bewirkte keine Zersetzung.

Die Indoxylschwefelsäure zeigt auch hinsichtlich der Entstehung im Thierkörper eine vollkommene Analogie mit den Phenolschwefelsäuren. Aetherschwefelsäuren bilden sich im Organismus stets aus Phenolen oder aus aromatischen Verbindungen, welche im Thierkörper zuvor in Phenole umgewandelt worden sind. Die Bildung von Aetherschwefelsäuren im Thierkörper, welche sich von anderen alkoholartigen Verbindungen als den Phenolen ableiten, ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Auch das im Organismus aus dem Indol erzeugte Indoxyl muss demnach als ein Phenol angesprochen werden. Seine Bildung erfolgt in diesem Falle analog der im Thierkörper stattfindenden Umwandlung von Benzol in Phenol [1]), Brombenzol in Bromphenol [2]), von Phenol in Hydrochinon [3]), Anilin in Amidophenol [4]) u. s. w.

Mit dieser Auffassung stimmen die Eigenschaften der aus Indoxyl gebildeten Aetherschwefelsäure vollständig überein. Die erwähnte Veränderlichkeit des Indoxyls selbst erscheint nicht auffällig, wenn man sich erinnert, dass diese Verbindung in naher Beziehung zum Styrol stehen muss, dessen Derivate leicht in Condensationsproducte übergehen.

A. Baeyer hat die Beziehungen des Isatins zu den daraus durch Reduction entstehenden Verbindungen: Dioxindol, Oxindol und Indol, festgestellt. Durch die von diesem Forscher [5]) ausgeführte Synthese des Oxindols aus Orthonitro-α-toluylsäure und die von Claisen und Shadwell [6]) ermittelte künstliche Darstellung des Isatins aus Orthonitrobenzoylcyanid ist die Constitution dieser Gruppe von Körpern aufgeklärt worden.

Es kommt demnach dem Indol die folgende Constitution zu:

$$C^6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \equiv CH\\ \vdots \\ NH\end{matrix}\right. ;$$

die Zusammensetzung des Indoxyls ist also durch die nachstehende Formel auszudrücken:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH \equiv CH\\ NH \\ OH\end{matrix}\right. .$$

---

[1]) Schultzen u. Naunyn, Reichert's u. Du Bois Reymond's Arch. 1870, S. 406.

[2]) Steinauer. Virchow's Arch., Bd. 59, S. 111.

[3]) Baumann u. Preusse, Hoppe Seyler's Zeitschr. physiol. Chem. 3, S. 156.

[4]) Schmiedeberg, Arch. exper. Pathol. und Pharmakol. Bd. 8.

[5]) Diese Berichte XI, 582.

[6]) Ibid. XII, 350

Umwandlung des Indoxyls in Indigo und Constitution des letzteren.

Von den Eigenschaften des Indoxyls verdient besonders die grosse Leichtigkeit hervorgehoben zu werden, mit welcher diese Verbindung in Indigo übergeht.

Schon bei dem blossen Erhitzen von indoxylschwefelsaurem Kalium sublimirt Indigo. Es treten dabei purpurne Dämpfe und gleichzeitig der charakteristische Geruch des erhitzten Indigos auf.

Ferner entsteht dieser Farbstoff, und zwar neben grösseren Mengen des Indoxyl-Condensationsproductes, wenn man aus indoxylschwefelsaurem Kalium das Indoxyl bei Luftzutritt mit Salzsäure abscheidet. Ganz glatt geht die Umwandlung von Indoxyl in Indigo von Statten, wenn man die Lösung des ätherschwefelsauren Salzes vor dem Hinzufügen von Salzsäure mit einem gelinden Oxydationsmittel versetzt. Eisenchlorid eignet sich für diesen Zweck am besten.

Der sich krystallinisch abscheidende Indigo wird durch Auskochen mit Alkohol von gleichzeitig entstandenen Spuren des Indoxyl-Condensationsproductes getrennt und zeigt dann alle Eigenschaften des bekannten Farbstoffs.

Die Molecularformel des Indigos ist nach den neuerdings von Sommaruga[1]) ausgeführten Bestimmungen der Dampfdichte dieses Körpers $C_{16}H_{10}N_2O_2$; die Oxydation des Indoxyls zu Indigo lässt sich mithin durch die folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2[C_8H_6N(OH)] + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O.$$

Um zu prüfen, ob die Umsetzung wirklich in so einfacher Weise erfolgt, haben wir einen quantitativen Versuch angestellt und dabei aus indoxylschwefelsaurem Kalium 46 pCt. Indigo erhalten, während nach der Theorie 52 pCt. entstehen sollten.

Die gefundene Zahl bestätigt mithin die Richtigkeit der obigen Gleichung.

Die oben erörterte Constitution des Indoxyls musste Licht auch auf die Constitution des Indigos werfen, sobald es gelang, einen genaueren Einblick in die bei der Oxydation von Indoxyl zu Indigo eintretende Reaction zu gewinnen. Wir haben uns daher alsbald nach Phenolen umgesehen, welche unter gleichen Bedingungen in analoger Weise verändert werden.

Verbindungen, welche diesen Anforderungen entsprechen, sind durch die Untersuchungen A. W. Hofmann's[2]) bekannt geworden; es sind das die sauren Aether der Pyrogallussäure. Unter ihnen verhält sich zumal der Dimethylpyrogallussäureäther gegen Oxydationsmittel fast genau wie Indoxyl. Wir verdanken der Güte des Hrn. Prof.

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXCV, 302.

[2]) Diese Berichte XI, 335, 797.

A. W. Hofmann eine Probe der ersteren Verbindung und haben daher Gelegenheit gehabt, ihr chemisches Verhalten mit dem der letzteren zu vergleichen.

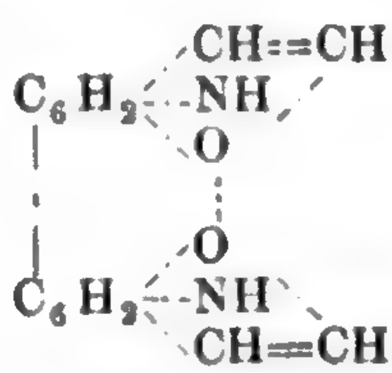
Der Dimethylpyrogallussäureäther wird, wie A. W. Hofmann gezeigt hat, durch Eisenchlorid zu Cedriret oxydirt; die Umwandlung erfolgt dabei nach der Gleichung:

$$2[C_8H_9O_2(OH)] + O_2 = C_{16}H_{16}O_6 + 2H_2O.$$

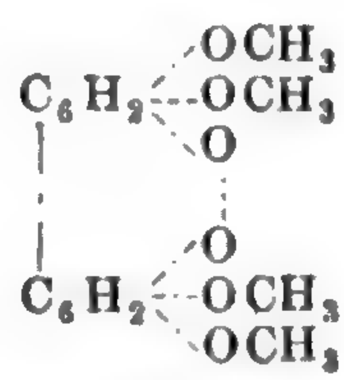
Ein Blick auf die beiden Gleichungen, welche die Bildung von Indigo und Cedriret veranschaulichen, zeigt, dass beide Oxydationsprocesse durchaus analoge Vorgänge sind. Der Umstand ausserdem, dass die Oxydation des Dimethylpyrogallussäureäthers und des Indoxyls unter denselben Bedingungen eintritt und zur Bildung von Producten (Indigo und Cedriret) Veranlassung giebt, welche, wie wir weiter unten zeigen werden, sich vielfach ähnlich verhalten, hat uns zu der Ansicht geführt, dass die zuletzt erwähnten Verbindungen analog constituirt sind.

C. Liebermann[1]) hat nachgewiesen, dass Cedriret (Coerulignon) ein Derivat des Diphenyls und zwar ein tetramethoxylirtes Diphenylchinon ist. Diese Auffassung ist durch die bereits erwähnte, von A. W. Hofmann[2]) ausgeführte Synthese des Cedrirets bestätigt worden. Der analog zusammengesetzte Indigo ist also als ein Diphenylchinon anzusprechen, in welchem an Stelle der vier Methoxylgruppen des Cedrirets zweimal die bereits im Indol vorhandene Gruppe $\left(\begin{matrix} CH{=}CH \\ NH \end{matrix}\right)$ vorkommt.

Die sich aus dieser Ueberlegung ergebende Constitutionsformel des Indigos, welche wir der des Cedrirets gegenüberstellen, ist die folgende:



Indigo.



Cedriret.

Beide Verbindungen sind in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Chinone und gehen unter dem Einfluss reducirender Agentien in Hydrochinone (Indigweiss und Hydrocedriret) über, welche sich als phenolartige Verbindungen leicht in alkalischen Flüssigkeiten lösen und ihre Hydrochinonnatur auch dadurch zu erkennen geben, dass sie schon durch den Sauerstoff der Luft in die entsprechenden Chinone zurückverwandelt werden.

[1]) Diese Berichte V, 746; VI, 381.

[2]) loc. cit.

Indigo und Cedriret verhalten sich insofern verschieden, als die erstere Verbindung durch chemische Agentien in directe Abkömmlinge des Benzols (Isatin, Trichlorphenol etc.) übergeführt werden kann, was von der zweiten bis jetzt nicht beobachtet worden ist. Nicht alle Diphenylderivate sind aber so beständig wie das Cedriret; Hr. Prof. A. W. Hofmann theilt uns gütigst mit, dass ein aus dem Homodimethylpyrogallussäureäther entstehendes dimethylirtes Cedriret durch oxydirende Agentien ebenso leicht, wie der Indigo, in Verbindungen umgewandelt wird, welche sich direct vom Benzol ableiten.

Mit der von uns aufgestellten Constitution des Indigos ist die Bildung von Isatin aus demselben nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen, da das Isatin keinen Sauerstoff im Benzolkern enthält. Man darf jedoch nicht unberücksichtigt lassen, dass das Isatin das Product einer immerhin complexen Zersetzung des Indigos ist und daraus weitaus nicht quantitativ entsteht; auch muss man wohl beachten, dass das Auftreten anderer Zersetzungsproducte des Indigos, wie Trichlorphenol, Tribromphenol u. s. w., mit der Auffassung desselben als ein Derivat des Diphenylchinons im Einklang steht.

Wir verkennen jedoch nicht, dass behufs Klarstellung der Beziehungen der sehr verschiedenen Zersetzungsproducte des Indigos zu einander und zu der Muttersubstanz noch nähere Untersuchungen erforderlich sind, welche weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Richtigkeit der von uns aufgestellten Constitutionsformel ergeben müssen. Wir theilen unsere Auffassung von der Constitution des Indigos schon heute mit, weil dadurch die Bildung desselben aus Indoxyl, sowie sein chemisches Verhalten eine einfache Erklärung finden.

Gleichzeitig möchten wir darauf hinweisen, dass, abgesehen von allen auf Atomlagerung im Molecül bezüglichen Speculationen, durch das nunmehr ermittelte Verhältniss, in welchem Indoxyl einerseits zum Indol, andrerseits zum Indigo steht, der Weg angezeigt wird, den man bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur künstlichen Darstellung dieses Farbstoffs zunächst einzuschlagen hat. Es wird sich dabei in erster Linie um Auffindung einer Verbindung handeln, von welcher man durch Indoxyl zum Indigo gelangen kann.

Bezüglich des Pflanzenindicans wird es nicht uninteressant sein zu ermitteln, ob in demselben als Paarling Indoxyl oder Indigweiss, welche beide leicht in Indigo übergehen, vorkommt, und ob das im rohen Indigo enthaltene Indigroth in naher Beziehung zu dem Indoxyl-Condensationsproducte steht oder gar damit identisch ist.

Die von A. Baeyer ausgeführten künstlichen Darstellungen des Indigos haben wir hier nicht in den Kreis der Discussion gezogen, weil Hr. Baeyer zur Zeit mit der Klarstellung der dabei in Betracht kommenden Reactionen noch beschäftigt ist.

Wir werden die sich aus den mitgetheilten Versuchen und angestellten Betrachtungen ergebenden Schlussfolgerungen auf experimentellem Wege weiter verfolgen.

---

270. Zd. H. Skraup: Ueber Oxydationsprodukte des Chinins.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Der glatte Verlauf der gemässigten Oxydation des Cinchonins und Cinchonidins mit Kaliumpermanganat, wie er in diesen Berichten dargelegt wurde, legte es nahe, dieselbe Reaction auch beim Chinin zu versuchen.

Mit Rücksicht aber auf die von mir bei den zwei erstgenannten Alkaloiden gemachten Erfahrungen, bezüglich ihrer Zusammensetzung, erschien es zuvor nothwendig, auch die jetzt geltende Chininformel zu prüfen.

Hierzu wurde das Platinsalz gewählt, weil dasselbe leicht rein erhalten werden kann, einen constanten Wassergehalt besitzt und weil dessen für verschiedene Formeln berechnete Werthe stark differiren.

Die vollständige Analyse desselben zeigte, dass das Chinin, wie bisher angenommen, nach $C_{20}H_{24}N_2O_2$ zusammengesetzt ist, lehrte aber auch, dass das Chininplatindoppelsalz,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2Cl_6Pt + H_2O,$$

sein Wasser nicht erst bei 140° wie Laurent angab, sondern schon bei 100° ja unterhalb dieser Temperatur verliert, und höher erhitzt im Wesentlichen nur Salzsäure abspaltet.

Die Oxydation des Chinins wurde derart vorgenommen, dass Chininsulfat mit genau so viel Schwefelsäure in wässerige Lösung gebracht wurde, dass alles Kalium des Permanganates als neutrales Sulfat gebunden werden musste. Auf 1 Theil Chinin wurden 12 — 15 Theile genommen und tropfenweise so viel Chamäleonlösung (3 pCt.) unter steter Kühlung mit Eis zufliessen gelassen, dass auf 1 Molekül Chinin 4 Sauerstoff zur Wirkung kamen. Die Entfärbung geht bis zur Hälfte der Operation rasch, später viel langsamer vor sich.

Die vom Mangandioxyd abfiltrirte Lösung, die neutral reagirt und sehr schwach gelblich gefärbt ist, enthält neben Ameisensäure nur noch Spuren organischer Substanz. Das Hauptprodukt der Oxydation ist im Manganniederschlag enthalten und wird diesem am zweckmässigsten durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. der theoretischen Menge. In ganz reinem Zustand stellt es gut ausgebildete, weisse Prismen dar, die in kaltem Wasser sehr schwer, so gut wie

nicht in absolutem Alkohol und Aether, am besten in heissem, verdünntem Weingeist löslich sind, aus dem sie beim Erkalten nahezu vollständig wieder herausfallen. Die Substanz ist in Wasser, dem etwas Ammoniak oder noch besser Kalilauge zugesetzt wurde, leicht löslich, und wird auch von verdünnten Säuren rasch in Lösung gebracht. Die wässerige Lösung reagirt vollkommen neutral und wird von Metallsalzen gefällt. Dieser Chininabkömmling ist also dem Cinchotenin und Cinchotenidin äusserst ähnlich, und soll deshalb, um auch gleichzeitig seine Abstammung anzudeuten, Chitenin genannt werden.

Seine Zusammensetzung ist $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 120°, schon bei 130° tritt aber Gelb-, später Braunfärbung ein.

Das Chitenin ist eine sehr schwache Base. Die Lösung desselben in ½ Molekül verdünnter Schwefelsäure liefert zuerst Chiteninkrystalle und später sehr feine Krystallnadeln des sauren Salzes $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_2(H_2SO_4)_3 + 15H_2O$. Das Chiteninsilber ist nach $C_{19}H_{21}N_2O_4Ag$ zusammengesetzt. Metallderivate mit mehr als einem metallsubstituirten Wasserstoff darzustellen, gelang bisher nicht.

Die Platinverbindung fällt aus der salzsauren Lösung in der Kälte als lichtgelber, flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen schmilzt, und sich auflöst, dann krystallisiren prachtvolle, orangegelbe Blätter der Zusammensetzung $C_{19}H_{22}N_2O_4, H_2Cl_6Pt + 3H_2O$. Das Chitenin liefert nur schwach fluorescirende Lösungen, giebt die bekannte Chininchlorreaction und ist zweifellos identisch mit dem von Kerner[1]), dargestellten Körper, den er Dihydroxylchinin nannte. Vielleicht enthielt die Substanz, die Hoogewerff und van Dorp[2]), gleichfalls bei der Oxydation des Chinins mit Permanganat im Manganniederschlage fanden, die aber, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, nahezu die Hälfte des in Reaction gebrachten Chinins in sich schliessen musste, etwas Chitenin.

Charakteristisch für den verschiedenen Verlauf von Oxydation derselben Substanz mit demselben Agens jedoch bei verschiedener Temperatur ist, dass während die genannten zwei Chemiker durch Verbrauch von 8.5—9.5 g Kaliumpermanganat auf 16 g Chininsulfat, d. i. im Maximum 2.2 Sauerstoff auf 1 Molekül Chinin in der Kochhitze eine so tief gehende Spaltung bewirkten, dass nahezu die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak eliminirt, reichlich Oxalsäure und Pyridendicarbonsäure, also fern abliegende Produkte gebildet wurden, ich beim Operiren in der Kälte mit 5.5 g Permanganat auf 5 g Chinin-

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1869, 593.

[2]) Diese Berichte XII, 158.

sulfat[1]), d. i. 4 Sauerstoff auf 1 Molekül Chinin, nicht die Spur von Ammoniak und Oxalsäure auffinden konnte.

Ausser Chitenin konnte ich nur noch Ameisensäure und Spuren eines sauer reagirenden, wasserlöslichen Syrups nachweisen, so dass die Reaction durch die Gleichung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2O_2 = C_{19}H_{22}N_2O_4 + CH_2O_2$$

ausgedrückt wird.

Die Deutung dieser und der analogen Reactionen befindet sich in diesen Berichten an anderer Stelle.

Um den durch energischere Oxydation des Chinins vor sich gehenden Process zu untersuchen, wurde nicht vom Chitenin, sondern vom Chinin direct ausgegangen, und dabei ebenso wie beim Cinchonin und Cinchonidin schliesslich so verfahren, dass mit Chromsäure oxydirt, die Oxydationsflüssigkeit mit Aetzbaryt gesättigt und die eingeengte Lösung der Barytsalze mit verdünnter Salzsäure zersetzt wurde.

Beim Chinin wurde beim Eindampfen der so erhaltenen sauren Flüssigkeit zunächst eine in Prismen krystallisirende Säure erhalten, aus deren mit Bleicarbonat und dann mit Schwefelwasserstoff behandelter Mutterlauge sodann, geradeso wie bei den anderen zwei Chinabasen, ein bisher nicht zum Krystallisiren zu bringender, saurer Syrup gewonnen wurde.

Die krystallisirende Säure ist wasserfrei und hat die Formel $C_{11}H_9NO_3$, ihr sehr schwer lösliches Silbersalz die Zusammensetzung $C_{11}H_8NO_3Ag$. Das Baryt und Kalksalz sind ziemlich leicht löslich, weniger das Kupfersalz.

Diese Säure, die Chininsäure heissen möge, und deren Darstellung in grösserem Maassstabe eben vorgenommen wird, steht zu der durch den analogen Process aus dem Cinchonin und Cinchonidin derivirenden Säure, der Cinchonin- oder Chinolinmonocarbonsäure, in ganz derselben Beziehung, wie die Muttersubstanzen,

Chinin	Cinchonin / Cinchonidin
$C_{20}H_{24}N_2O_2$	$C_{19}H_{22}N_2O$;
Chininsäure	Cinchoninsäure
$C_{11}H_9NO_3$	$C_{10}H_7NO_2$

sie unterscheidet sich von der Cinchoninsäure durch ein Plus von CH_2O. Die Untersuchung der nicht krystallisirenden Säuren, in deren Verhalten bisher kein wesentlicher Unterschied wahrgenommen wurde, hat deshalb schon grosses Interesse, als sie lehren muss, ob der chemische Bau der genannten Alkaloide nur in einer Kette oder in beiden verschieden ist. Die Säure $C_{11}H_9NO_3$ ist vielleicht

[1]) Das Chininsulfat war in beiden Fällen $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$.

ein Carboxyoxyderivat des höheren Homologen vom Chinolin, des Lepidins, und könnte dann entweder den Alkohol oder das Phenol[1]) des Lepidins liefern, oder auch ein Methoxylderivat der Cinchoninsäure, worüber ich in kurzer Gewissheit haben werde.

Die von mir vor einiger Zeit angekündigte Untersuchung über die weitere Oxydation der Cinchoninsäure hat bisher ergeben, dass man je nach Gefallen in sehr befriedigender Ausbeute Cinchomeron und Oxycinchomeronsäure, oder letztere allein, darstellen kann. Ich beabsichtige von diesen Säuren zur Carboxyoxypyridensäure und zum Phenol des Pyridins zu gelangen, Reactionen, welche nach den bisherigen Versuchen ziemlich glatt zu verlaufen scheinen.

Die Oxycinchomeronsäure ist in ihrer Zusammensetzung und höchst wahrscheinlich ihrer Structur nach Oxydicarbopyridinsäure. Schliesslich möchte ich in Bezug auf die letzt erschienene Arbeit der HH. Hoogewerff und van Dorp[2]), bemerken, dass ich der Erste war, der auf Grund des vorliegenden Materials die Oxydation des Chinolins zu Pyridinderivaten prognosticirte, eine Anschauung, die mit den Körner'schen Formeln des Chinolins und Pyridins, die sich immer mehr Beachtung erwerben, in Einklang steht und deshalb leicht auch von Anderen getheilt werden konnte. Es hätte aber das Verdienst des experimentellen Nachweises, den die HH. Hoogewerff und van Dorp früher erbrachten, als es mir möglich war, durchaus nicht geschmälert, wenn sie nicht unerwähnt gelassen hätten, dass die Ansicht zu der die verschiedenen Oxydationsprodukte des Cinchonins sie leiten, schon früher und in derselben Ableitung in einer von ihnen selbst citirten Mittheilung, von einem Anderen in ganz bestimmter Weise ausgesprochen wurde.

Wien, Mai 1879. Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.

---

271. Zd. H. Skraup: Zur Constitution der Chinabasen.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Die meisten jetzt durchgeführten Untersuchungen über Alkaloide bezwecken mit Hülfe energischer Oxydationsmittel die jene zusammensetzenden Radicale zu ergründen.

Ebenso wichtig als die Frage nach diesen Atomcomplexen ist jene nach der Art der Bindung des Sauerstoffes in den Pflanzenbasen und was die Chinaalkaloide betrifft, ist dieselbe bisher in genügender Weise nicht beantwortet worden.

---

[1]) Vielleicht ist einer dieser Körper, die von Butlerow mittelst Aetzkali aus Chinin erhaltene, höher als die Chinolin siedende Substanz, wenn letztere etwa nicht nur Lepidin ist.

[2]) Diese Berichte XII, 747.

Nach den Untersuchungen von Schützenberger, dem es gelang Acetyl und Benzoyl in's Molekül des Cinchonins und Chinins einzuführen, hat man in diesen Basen Hydroxyle angenommen und Zorn hat in Folge seiner umfassenden Arbeit über die Einwirkung von Salzsäure auf jene Alkaloide sowie auf deren bekannte Isomere gleichfalls gefolgert, dass jedem derselben diese Gruppe zukomme.

Einerseits hat nun Wright gezeigt, dass die oben erwähnten Acetylderivate nicht mehr das ursprüngliche Alkaloïd enthalten, sondern Abkömmlinge der isomeren amorphen Basen (Cinchonicin, Chinicin) sind, und es ist, wenn auch nicht wahrscheinlich doch nicht unmöglich, dass eine Hydroxylgruppe erst bei der stattgehabten Umlagerung entstand.

Andererseits hat Zorn selbst nachgewiesen, dass das Chloratom, das nach ihm an Stelle der Hydroxylgruppe getreten ist, nicht wieder rückzusubstituiren ist, ein Umstand, der gleichfalls Beachtung verdient.

Es ist mir nun der Nachweis gelungen, dass Cinchonin, Cinchonidin und Chinin mit $2\,O_2$ derart in Reaction treten, dass Ameisensäure abgespalten und unter Aufnahme von 2 Sauerstoffatomen Körpern gebildet werden, deren phenol- oder alkoholartiger Charakter ausser Zweifel steht.

Dieser Process kann nur durch Annahme eines Kohlenstoffatomes in besonderer Stellung erklärt werden [1]) und die einfachste und natürlichste Erklärung geschieht durch die Annahme, in den drei Alkaloiden sei je eine Methoxylgruppe vorhanden, wonach die Reactionsgleichungen ausgedrückt werden können durch:

$$\underset{\text{Cinchonin und Cinchonidin.}}{C_{18}H_{19}N_2.OCH_3} + O_4 = \underset{\text{Cinchotenin u. Cinchotenidin.}}{C_{18}H_{20}N_2O_2OH} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

$$\underset{\text{Chinin.}}{C_{19}H_{21}N_2O.OCH_3} + O_4 = \underset{\text{Chitenin.}}{C_{19}H_{21}N_2O_2OH} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Hiermit ist aber Zorn's Erklärung nicht in Einklang zu bringen.

Es lässt sich zwar leicht denken, dass die von ihm durchgeführte Reaction nicht in dem Sinne verlaufen muss, dass als Endglieder Alkylhalogene und Hydroxylderivate entstehen, da letztere durch weitere Einwirkung von Salzsäure unter Wasserabspaltung in sauerstofffreie, gechlorte Derivate umgewandelt werden können, als welche Zorn die von ihm dargestellten Körper auch ansieht; ferner aber hierbei

[1]) Höchst wahrscheinlich ist auch nur ein solches in den drei Alkaloiden enthalten, denn die Produkte der Oxydation mit Chromsäure sind dieselben, mag viel oder weniger des Oxydationsmittels angewandt werden, wie ich es an allen dreien beobachtet, beim Cinchonin und Chinin durch genaue Bestimmung der jedesmal gebildeten Menge an krystallisirter Säure festgestellt habe. Dasselbe geht auch aus den bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat beobachteten Verhältnissen hervor, wie sie für das Cinchonin wenigstens in meiner Abhandlung über das Cinchotenin, die demnächst in Liebig's Annalen erscheinen dürfte, ausführlich dargestellt sind.

Methylchloride gebildet werden, deren Auftreten Zorn nicht constatirt hat.

Nachdem mir dieser Nachweis nicht mit genügender Schärfe erbracht schien [1]), habe ich Zorn's Versuche wiederholt, jedoch die Salzsäure durch Bromwasserstoff substituirt, um eventuell gebildetes Alkylhalogen leichter in Substanz nachweisen zu können.

Die genaue Beschreibung der Versuche sei der ausführlichen Mittheilung vorbehalten, für heute genüge es, dass bei der Einwirkung höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure auch Cinchonin Brommethyl nur in Spuren gebildet und das dem Zorn'schen Körper analoge Produkt auch eine jenem ganz entsprechende Zusammensetzung hat, d. i. $C_{19}H_{25}N_2OBr_2$ [2]). Mit Ammoniak behandelt, liefert es eine bromhaltige Base der Formel $C_{19}H_{23}N_2OBr$.

Zorn hat den Sauerstoffgehalt seiner Körper durch die Annahme von 1 Mol. Krystallwasser erklärt, das er durch Erhitzen indess nicht entfernen konnte. Letzteres trifft nun auch bei den Bromderivaten zu, ein Umstand, der die Zorn'sche Erklärung noch schwieriger gestaltet.

Viel wahrscheinlicher ist es, dass der Sauerstoff im Molekül gebunden ist, und dann sind die Verbindungen $C_{19}H_{25}N_2OBr_2$, $C_{19}H_{25}N_2OCl_2$ die sauren bromwasserstoffsauren Salze der Basen $C_{19}H_{23}N_2OBr$, respective $C_{19}H_{23}N_2OCl$.

Charakteristisch für die bromhaltige Base und, wie kaum zu zweifeln, auch für die chlorhaltige ist, dass sie das Brom zwar nicht mit Ammoniak, wohl aber mit Silberoxyd austauscht. (Die Bromverbindung giebt auch, mit Silbernitrat behandelt, das Brom zum grössten Theil, doch auch nach längerem Erhitzen nie ganz vollständig ab, während Zorn bei seinem Chlorprodukt dies Verhalten nicht beobachten konnte.)

Hierbei entsteht ein in Wasser löslicher, sehr stark alkalischer Körper, der aber so leicht zersetzlich ist, dass dessen Reindarstellbarkeit noch fraglich ist. Die Zersetzungsprodukte sind humöser Art und ist die Reaction ganz analog der Bildung der Tetraammoniumhydroxylbasen aus quaternären Ammoniumjodiden.

Der Verlauf der von Zorn und mir studirten Reaction ist also einfach der, dass das Methyl der Methoxylgruppen, unter gleichzeitiger Bildung von Hydroxyl einer- und Methylhaloid andererseits abgetrennt, letzteres aber von dem Cinchoninrest, dessen Natur als tertiäre Base

[1]) Er constatirte lediglich, dass beim Oeffnen der Rohre nur schwacher Druck wahrnehmbar war.

[2]) Die von Zorn hervorgehobene Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen im Chlorgehalte fällt weg, wenn die richtige Cinchoninformel $C_{19}H_{22}N_2O$ in's Calcül gezogen wird.

aber weiter nicht verändert wurde, addirt und eine quaternäre Base geschaffen wird[1]).

Genau so sind die Verhältnisse beim Chinin, dessen bromhaltige Derivate schwieriger rein darzustellen sind, desshalb noch nicht vollständig untersucht sind, aber ebenso mit Silberoxyd behandelt ein stark allkalisch reagirendes, leicht zersetzliches Derivat liefern.

Das Chinchonidin ist bisher in dieser Richtung von mir nicht untersucht worden, besitzt aber zweifellos auch die Methoxylgruppe, wie sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat und der Umstand lehrt, dass Zorn auch dessen Chlorderivat nicht „krystallwasserfrei" erhalten konnte.

Ist, wie aus Vorliegendem hervorgeht, das Sauerstoffatom des Chinins, das der letztgenannte Chemiker als Hydroxyl annahm, als solches bestimmt nicht nicht vorhanden, so sprechen Umstände dafür dass das zweite, welches mit Salz- und wahrscheinlich auch mit Bromwasserstoffsäure nicht in Reaction tritt, Hydroxylnatur besitzt[2]).

Seit längerer Zeit kennt man ja eine Verbindung von Chinin und Conchinin mit Silbernitrat der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2AgNO_3$, die bisher niemals discutirt, vielleicht aber in der Regel als molekulare Anlagerungen betrachtet werden.

Sie konnten möglicherweise Nitrate des Chinin- resp. des Conchininsilbers $HNO_3, C_{20}H_{23}N_2O_2Ag$ sein. Es gelang leicht, die genante Chininverbindung, dann eine entsprechende Kupferessigsäure-

---

[1]) Diese Anschauung stösst indess auf eine Schwierigkeit. Es ist nämlich schwer zu erklären, wie sich dann der gewöhnlichen Bezeichnung nach „saure Salze" dieser quaternären Base, als welche die Verbindungen $C_{19}H_{25}N_2OBr_3$ und $C_{19}H_{25}N_2OCl$ bezeichnet wurden, erklären lassen. Die Chinabasen, mit Claus (Ber. XI, 1824) als Diamine betrachtet, vermögen zwar mit dem einen Stickstoffatom immer noch 1 Mol. Salzsäure etc. zu addiren, wenn auch das zweite Alkylhalogen gebunden ist. Ob nun das 2. Mol. Salzsäure etc., wirklich nur molekular angelagert ist, oder nicht, ist gegenwärtig nicht zu entscheiden. Der entgegengesetzte Fall wäre ja immerhin denkbar, und könnte die Eliminirung der Salzsäure durch Ammoniak dem ähnlichen Process an die Seite gesetzt werden, durch den Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} aus den Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}J$ etc. entstehen. Aufklärung hierüber wird das Studium der aus obigen Körpern mit Silberoxyd entstehenden Derivate geben können, ebenso die Untersuchung der Hydroprodukte der Alkaloide in ihrem Verhalten gegen Jodäthyl und umgekehrt der Jodäthylverbindungen gegen nascirenden Wasserstoff, die entscheiden muss, ob Wasserstoff und Jodäthyl vom Alkaloid am gleichen Ort gebunden werden.

[2]) Versuche durch gleichzeitige Einwirkung von KOH und C_2H_5J Aufschluss in dieser Richtung zu bekommen, schlugen fehl, da lediglich Jodäthylverbindungen erhalten wurden, so aus Cinchonidin eine Verbindung, die mit der von Claus kürzlich beschriebenen, $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, die er aus „Homocinchonidin" erhielt, identisch ist. Aus Chinin wurde derart eine Bijodäthylverbindung

$$C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$$

erhalten, die prachtvoll goldgelbe, tafelförmige Krystalle darstellt. Die Derivate der letzteren wurden weiter nicht untersucht, da Claus dies Kapitel bearbeitet, und darum auch die Untersuchungen auf die anderen Chinabasen nicht erstreckt.

verbindung $C_{20}H_{22}N_2O.OCu, C_2H_3O_2$, ausserdem aber das freie Chininsilber $C_{20}H_{23}N_2OAg$ darzustellen.

Die Methoxylgruppe des Cinchonins und Cinchonidins ist nach den bisherigen Beobachtungen in dem Chinolin liefernden Rest der Alkaloide nicht enthalten, da die Basen sonst bei der Oxydation eine Oxysäure nicht aber die Chinolinmonocarbonsäure liefern würden. Ebenso müssen die Sauerstoffatome des Cinchotenins und Cinchotenidins im übrigen Alkaloidrest gebunden sein.

Ueber die Natur des letzteren dürfte die Untersuchung der unkrystallisirbaren Säuren, die aus allen drei Alkaloiden entstehen, Aufschluss geben. Dieselbe hat weniger in der immerhin unerquicklichen Form der Substanzen als hauptsächlich darum Schwierigkeiten gefunden, als die umständlichen Reinigungsversuche dargelegt haben, dass noch immer Antheile der krystallisirten Säuren von den syrupösen Flüssigkeiten zurück behalten werden.

Ueber die Lagerung der Alkaloide lässt sich trotzdem schon eine Vorstellung gewinnen, wenn man von der Annahme ausgeht, die die Cinchonin- resp. Chininsäure liefernden Reste seien mit nur einer Seitenkette mit dem zweiten Kern verbunden, was darum angeht, da sie Monocarbonsäure liefern.

Es wäre demnach das Cinchonin und Cinchonidin als

$$C_9H_6N \cdots C_9H_{12}N \cdots OCH_3$$

aufzufassen und die Isomerie derselben vielleicht auf Ortsverschiedenheiten zurückzuführen.

Für das Chinin sind, solange die Natur der Chininsäure nicht festgestellt ist, drei Möglichkeiten ins Auge zu fassen, welche durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

$$C_9H_4N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CH_3\end{matrix} \cdots C_9H_{12}N \cdots OCH_3$$

$$C_9H_5NOCH_3 \cdots C_{10}H_{13}N \cdots OH$$

$$C_9H_5NCH_3 \cdots C_9H_{12}N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OCH_3\end{matrix} \text{[1]}.$$

Ich würde es mir gern vorbehalten, die bisher ausgeführten Untersuchungen auf das so gut wie nicht bekannte Conchinin auszudehnen.

Wien, Mai 1879. Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.

[1] Die Bildung von Piridincarbonsäuren aus dem Chinin erkläre ich mir in derselben Weise, wie ich es (diese Ber. XII, 280) für das Cinchonin that. Vorderhand schliesse ich gerade aus ihrer Darstellbarkeit, dass das Molekül der Chininsäure den Chinolinkern enthält.

272. Heinrich Züblin: Synthese der Isobernsteinsäure.

(Eingegangen am 19. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die schöne Arbeit von M. Conrad: „Darstellung einfach und zweifach organisch substituirter Malonsäuren", welche das mir soeben zugegangene Heft 7 dieser Berichte enthält (XII, 749), veranlasst mich zur Veröffentlichung der folgenden Notiz.

Von dem gleichen Gedankengange geleitet, den Hr. Conrad entwickelt, habe auch ich vor einiger Zeit versucht, ob sich nicht die Gruppen: Na, NO, $-N_2-C_6H_5$, CH_3, $COOC_2H_5$ etc. in den Malonsäureäther einführen lassen. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung; ich fand, dass Malonsäureäther mit Natrium lebhaft Wasserstoff entwickelt, und nach der, für die Darstellung des Natriumacetessigäthers üblichen Methode gewann ich ein Produkt, das bei der Einwirkung von Jodmethyl glatt in Isobernsteinsäureäther überging, offenbar nach der Gleichung:

$$CHNa\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases} + JCH_3 = NaJ + CH{-}CH_3\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Die durch Verseifung des Aethers gewonnene Säure besass nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 130° und die übrigen Eigenschaften der Isobernsteinsäure und gab ein Silbersalz mit 64.6 (statt 65.1) pCt. Metall.

Da Hr. Conrad den analogen Versuch in der Aethylreihe beschrieben hat, ferner die übrigen von mir beabsichtigten Versuche zur Einführung anderer Radicale in den Malonsäureäther theils schon ausgeführt hat, theils in Aussicht stellt, so versteht es sich von selbst, dass ich die Untersuchung nicht fortsetze. Desgleichen werde ich das Studium der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Malonsäureäther, welche ich nach der Methode von V. Meyer und Julius Züblin[1]) zu untersuchen begonnen hatte, nicht weiter verfolgen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

---

273. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Körper bei sehr hoher Temperatur.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

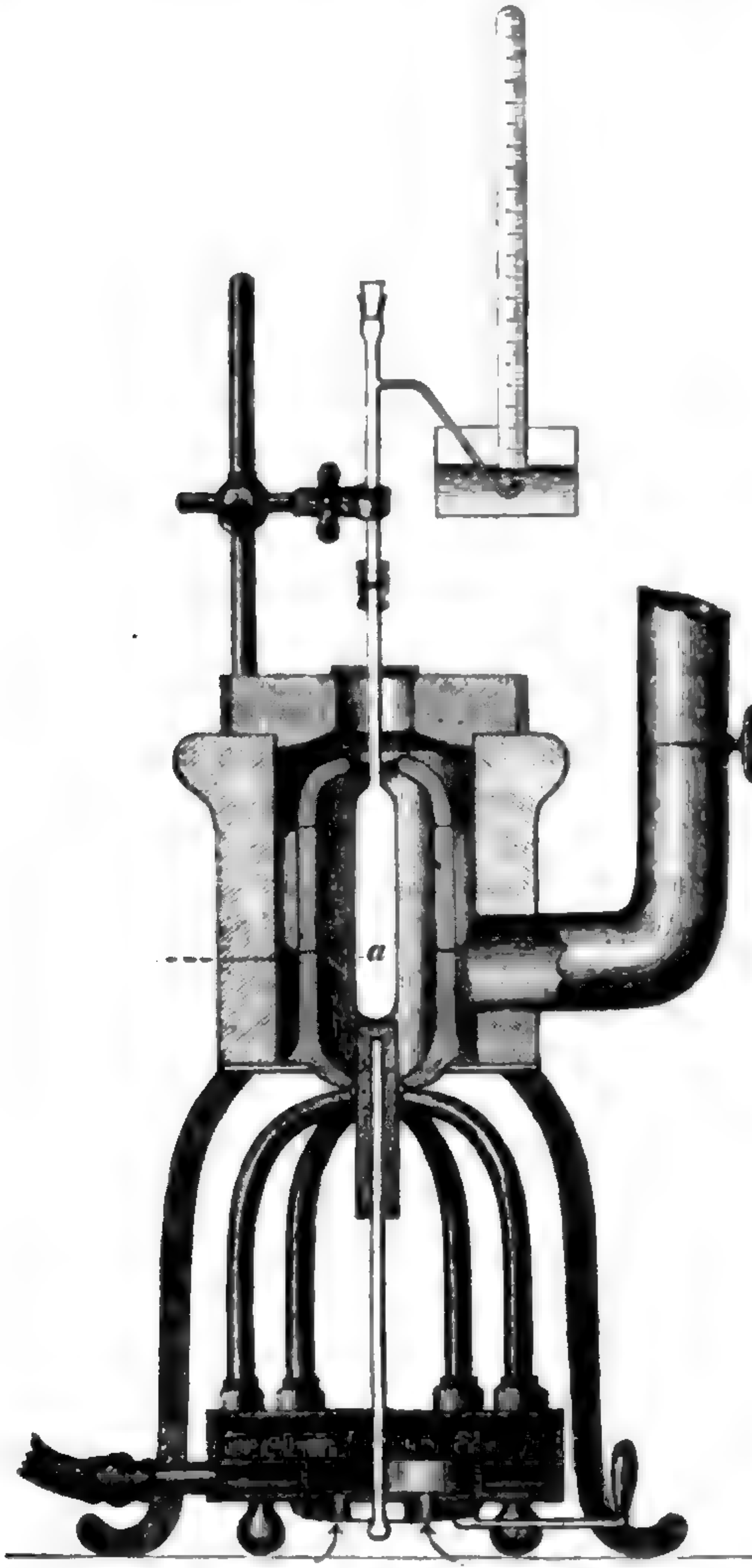
Bei unseren zuletzt mitgetheilten Versuchen über die Dampfdichte unorganischer Substanzen[2]) waren wir bis zu derjenigen Temperatur gegangen, welche Gefässe aus böhmischem Glase, mit Lehm beschlagen, ohne Formänderung ertragen. Es ist dies die

---

[1]) Diese Berichte X, 2078, XI, 320, 692.

[2]) Ebendaselbst XII, S. 609.

beginnende Hellrothgluth. Um nun auch sehr hochsiedende Körper in den Kreis der Versuche ziehen zu können, haben wir jetzt eine Temperatur gewählt, welche zwischen den Schmelzpunkten des



1/10 natürliche Grösse.

Gusseisens und des Stabeisens liegt. Diesen Wärmegrad (man kann ihn nach der Farbe des von den Gefässen ausgestrahlten Lichtes als höchste Gelbgluth bezeichnen), gewährte ein Perrot'scher Gasofen mit Wiesneg'scher Muffel (s. Figur), dessen Temperatur

wir durch Ansetzen eines 4 m langen Zugrohres steigerten. Der von uns benutzte Ofen, der uns von Hrn. Prof. Lunge freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, hat einen Feuerraum von 235 mm Höhe und 100 mm Durchmesser (s. Figur), in welchem eine stundenlang absolut unveränderliche Temperatur herrscht, und dessen Dimensionen sich vollständig denen unserer Dampfdichtebestimmungsgefässe anschliessen. Diese werden von demselben ganz umschlossen, während der Stiel aus dem oben durch ein durchbohrtes Eisenblech verschlossenen Ofen herausragt. — Die Gefässe, deren wir uns bedienen, haben die früher von uns beschriebene Form[1]) und sind aus aussen glasirtem Porzellan gefertigt; für die Beschaffung derselben sind wir Hrn. Dr. Tscherniak in Paris zu grösstem Danke verpflichtet. Sie bestehen aus einem Cylinder *a* (siehe Figur) von 130—140 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, der in einen Stiel von der gleichen Höhe und 7 mm lichter Weite ausläuft. Die Wandstärke beträgt ca. 2 mm. Das obere Ende des Stiels wird mittelst Kautschukschlauchs mit dem gläsernen Gasentbindungsrohr verbunden. Trotz der hohen Temperatur, welche im Ofen herrscht, findet doch, wegen des heftigen Luftzuges nach dem Innern des Ofens und in das Zugrohr, nur eine ganz geringe Erwärmung der Luft über dem Ofen statt, so dass der nur 100 mm über der Deckplatte befindliche Kautschukschlauch ausser jeder Gefahr ist. Ist der Ofen in voller Gluth, so beträgt die Temperatur daselbst nur 85° C. — Die Ausführung der Dampfdichtebestimmungen geschieht genau in der früher beschriebenen Weise und vollzieht sich mit der gleichen Leichtigkeit, wie bei niedrigen Temperaturen. — Auf die folgenden Einzelheiten möchten wir aufmerksam machen. Das Anwärmen der Porzellangefässe muss mit Vorsicht und möglichst langsam geschehen; wir nehmen dasselbe in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen vor, dessen Temperatur sehr allmählig gesteigert wird; erst wenn die Gefässe glühen, werden sie in den bereits erhitzten Perrot'schen Ofen gestellt. Ebenso hat man Sorge zu tragen, dass nach Beendigung des Versuches die Gefässe sich äusserst allmählig abkühlen. Dies letztere erreicht man dadurch, dass man nach dem Schliessen des Gashahns die Zugklappe des Ofens verschliesst und den Apparat im Ofen erkalten lässt. Der letztere bleibt — bei geschlossener Klappe — noch stundenlang heiss. Verfährt man so, und bringt man nicht Substanzen in die Gefässe, welche bei der Versuchstemperatur Porzellan angreifen (und deren giebt es allerdings mehr, als wir vermutheten), so kann man das gleiche Gefäss oftmals benutzen; werden diese Vorsichtsmaassregeln aber versäumt, so springen die Porzellangefässe bald. — Eine weitere Bemerkung bezieht sich auf die Wahl der Eimerchen, in welchen die Substanzen abgewogen werden, und die

[1]) Diese Berichte XI, 2254 u. 2255.

natürlich nicht aus Glas gefertigt werden dürfen. Wir bereiten uns diese einfach aus holländischen Thonpfeifenstielen, von welchen wir Stücke von ca. 2—3 cm Länge abschneiden; diese bleiben am einen Ende offen, am anderen werden sie mittelst eines Pfropfens aus Lehm verschlossen, welcher vor der Stichflamme der Gebläselampe an die Thonmasse angeschmolzen wird. In einigen Fällen haben wir uns auch Eimerchen aus gewöhnlichen Specksteinbrennern gefertigt. — Die Dichtebestimmungen führten wir stets im Stickgase aus, da Luft bei der Versuchstemperatur auf die meisten der in Betracht kommenden Substanzen einwirkt. Das Einleiten des Stickgases in den im Ofen stehenden glühenden Apparat geschieht mittelst einer 1 m langen, dünnwandigen Eisenblechröhre von 3—4 mm lichter Weite.

Versuchstemperatur.

Obwohl bei unserem Verfahren die angewandte Temperatur nicht bekannt zu sein braucht, so war es doch von Interesse, ungefähr zu wissen, bei welchen Wärmegraden wir arbeiteten. Wir haben daher zunächst einige Approximativbestimmungen durch Schmelzung von Metallen gemacht. Diese ergaben, dass nicht nur Proben von Silber und Kupfer, sondern selbst eine Masse von mehreren Kilo Gusseisen in dem Apparate in kurzer Zeit verflüssigt wurden; Stabeisen blieb dagegen ungeschmolzen. Um die Temperatur etwas genauer kennen zu lernen, haben wir einige calorimetrische Temperaturbestimmungen ausgeführt. Wir verwandten einen massiven Platinblock von 88.24 g Gewicht, und ein Calorimeter aus dünnwandigem Kupferblech, welches 59.8 g wog und mit 277 g Wasser beschickt wurde. Die Temperatur ergab sich uns in 3 Bestimmungen zu 1570° C., 1543° C., 1557° C., so dass wir wohl der Wahrheit ziemlich nahe sind, wenn wir 1560° C. als unsere Versuchstemperatur bezeichnen.

Um die Anwendbarkeit des Verfahrens bei so hohen Temperaturen zu erproben, führten wir zunächst eine Bestimmung der

Dampfdichte des Schwefels, S_2,

aus. Wir hatten früher (Berichte XI, 2256) nach unserem Verfahren bei niederer Temperatur (unterhalb der Glühhitze) arbeitend, für den Schwefel, S_6, die Dichte 6.58 — statt der theoretischen 6.63 — erhalten. Ein nicht minder genaues Resultat erhielten wir bei Gelbgluth für den jetzt natürlich biatomen Schwefel:

Substanz 0.0267 g, Barometer 722.8, Zimmertemperatur 16.5° C., Stickgasvolumen 10.8 ccm.

	Berechnet für S_2	Gefunden
Dichte	2.21	2.17.

Diese Zahl stimmt gut überein mit den Beobachtungen von Deville und Troost, welche die Dichte des biatomen Schwefels, allerdings bei relativ niederer Temperatur (1040° C.), zu 2.23 bestimmten.

Kupferchlorür.

Die Dampfdichte des Kupferchlorürs zu bestimmen erschien uns aus verschiedenen Gründen von Interesse. Erstlich kennt man noch von keiner Kupferverbindung das spec. Gewicht im Dampfzustande; namentlich aber ist der Versuch von Wichtigkeit für die Frage nach dem Molekulargewicht der Oxydulverbindungen. Bekanntlich stimmen die Dampfdichten des Quecksilberchlorürs und Zinnchlorürs[1]) nicht auf die gewöhnlich angenommenen verdoppelten, sondern auf die einfachen Formeln $HgCl$ und $SnCl_2$, und es war daher zu prüfen, ob die allgemein angenommene Formel des Kupferchlorürs, Cu_2Cl_2, durch die Dichtebestimmung gestützt werden würde.

Das Kupferchlorür, über dessen Verhalten in der Hitze sich in der Literatur wenig findet, ist ein äusserst schwer destillirbarer Körper. Temperaturen ausgesetzt, bei denen z. B. Chlorblei lebhaft siedet, verdampft es noch nicht merklich; dennoch können wir die Angabe J. Davy's, es lasse sich nur in der directen Flamme an der Luft, nicht aber in Gefässen verdampfen, nicht bestätigen. Man kann kleine Mengen desselben in mit Stickgas gefüllten Gefässchen, die man von aussen mit der Stichflamme der Gebläselampe zu intensivem Glühen bringt, in deutliches Kochen versetzen, und da hierbei keine Spur von Chlor frei wird, so war zu erwarten, dass die Dampfdichtebestimmung ausführbar sei. Dies bestätigte der Versuch, welcher zeigte, dass die übliche Formel Cu_2Cl_2 die richtige ist. Für die Bestimmung verwandten wir ein aus Kupfervitriol-Kochsalzlösung mit schwefliger Säure gefälltes, sorgfältig getrocknetes Präparat, welches aus glänzenden, völlig weissen Kryställchen bestand.

Substanz 0.0873 g, Barometer 721.8 mm, Zimmertemperatur 18.5°C., Stickgasvolumen 11.0 ccm.

	Berechnet		Gefunden
	für $CuCl$	für Cu_2Cl_2	
Dampfdichte	3.42	6.84	7.05

Nachdem man den Apparat unter Abschluss von Luft erkalten gelassen hatte, wurde der Inhalt untersucht. Es war keine Spur von freiem Chlor vorhanden und die Gefässwände erwiesen sich unangegriffen.

Ueber die Dampfdichte der arsenigen Säure bei verschiedenen Temperaturen.

Die Dampfdichte der arsenigen Säure wurde vor 45 Jahren von Mitscherlich in seiner classischen Arbeit „über das Verhältniss des specifischen Gewichts der Gasarten zu den chemischen

[1]) Bezüglich der Dampfdichte des Zinnchlorürs liegt freilich nur eine flüchtige Notiz von Rieth (diese Berichte III, S. 668) vor. Wir beabsichtigen, eine Bestimmung demnächst auszuführen.

Proportionen"[1]) bestimmt. Er fand die Zahl 13.85, welche sehr gut auf die Formel As_4O_6 stimmt, (berechnet 13.68). Wenn trotzdem die meisten Chemiker der arsenigen Säure die Formel As_2O_3 geben, so hat dies wohl seinen Grund in der Annahme, die Versuchstemperatur bei Mitscherlich's Bestimmung (571° C.) sei nicht genügend hoch gewesen, um die arsenige Säure vollständig in Gasmoleküle aufzulösen und ihrem Dampfe eine, von der Temperatur unabhängige Dichte zu ertheilen; diese Ansicht, spricht wenigstens Kolbe[2]) direkt aus, welcher sagt: „Wie das Schwefelgas bei Temperaturen, welche die Siedetemperatur desselben weit übersteigen, eine dreimal geringere Dampfdichte zeigt, als bei einer Temperatur, welche etwa 100° C. höher liegt, als seine Siedetemperatur, so wird sich wahrscheinlich auch die Dampfdichte der arsenigen Säure, wenn man sie bei möglichst hoher Temperatur bestimmt, um die Hälfte kleiner, also gleich 6.5 erweisen, als sie bislang gefunden worden ist."

Diese, a priori gewiss wahrscheinliche Prognose Kolbe's ist indessen durch unsere Versuche nicht bestätigt worden.

Um zunächst unter ähnlichen Bedingungen, wie Mitscherlich, zu arbeiten, führten wir die Bestimmung bei mässiger Glühhitze aus, und fanden:

Substanz: 0.1305 g; Barometer: 718.8 mm; Zimmertemperatur 15° C.; Stickgasvolumen: 8.3 ccm.

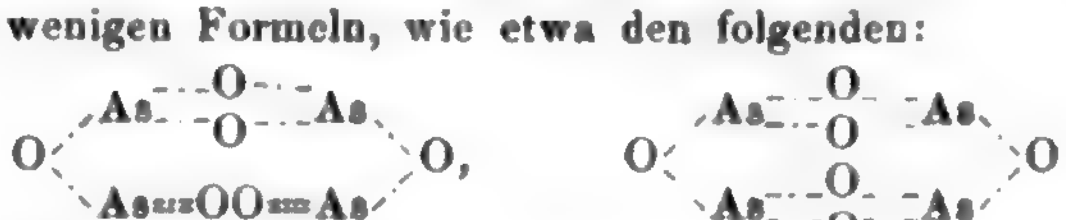
	Berechnet für As_4O_6	Gefunden
Dampfdichte	13.68	13.80.

Das Resultat steht also mit Mitscherlich's Beobachtung vollkommen im Einklang. Nun nahmen wir die Dichtebestimmung bei voller Glut des Ofens, also bei 1560° C. vor; sie ergab:

Substanz: 0.1583 g; Barometer: 717.8 mm; Zimmertemperatur: 15° C.; Stickgasvolumen: 10.1 ccm.

	Berechnet für As_4O_6	Gefunden
Dampfdichte	13.68	13.78.

Die arsenige Säure hat also bei 1560° C. dieselbe Dampfdichte wie bei 571° C. und zwar ist ihr Werth genau doppelt so gross wie der, welcher sich für die Formel As_2O_3 berechnet. Es kommt ihr also unzweifelhaft die Zusammensetzung As_4O_6 zu, und es ist unzulässig, sie noch länger As_2O_3 zu formuliren. Welches mag wohl ihre Constitution sein? Da man nicht annehmen wird, dass ein bei über 1500° C. unzersetzt bestehender Körper unter sich verbundene Sauerstoffatome oder gar fünfwerthiges Arsen enthält, so bleibt nur zwischen wenigen Formeln, wie etwa den folgenden:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 12, p. 165.

[2]) Kurzes Lehrbuch der anorgan. Chemie, Braunschweig 1877.

die Wahl, unter denen wohl die letztere den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es ist hiernach zu vermuthen, dass auch die antimonige Säure nicht die Formel Sb_2O_3, sondern das doppelte Molekulargewicht besitzt. Da sie sich in unserem Apparate leicht verflüchtigt, so hoffen wir, diese Frage entscheiden zu können.

Zinnober.

Von Hrn. Geheimrath H. Kopp in Heidelberg wurden wir freundlichst darauf aufmerksam gemacht, dass es wünschenswerth sei, die Dampfdichte des Zinnobers noch einmal zu bestimmen. Dieselbe wurde von Mitscherlich in seiner oben citirten Arbeit (Liebig's Annalen 12, p. 168) bestimmt, unter Anwendungen von Glasgefässen und einer Temperatur von 669° C. Er erhielt die Zahlen 5.95 und 5.99, während sich die Dichte für eine Mischung von Quecksilber und Schwefel zu 5.34, für unzersetztes Sulfid zu 8.01 berechnet. Mitscherlich legt indessen seinen Bestimmungen keinen grossen Werth bei, da die Zinnoberdämpfe das Glas erheblich angreifen, unter Bildung von Kieselsäure, Schwefelkalium und Kaliumsulfat.

Bei Anstellung des Versuchs im Porzellangefässe erhielten wir Zahlen, welche mit den für ein Gemenge von Quecksilber, Hg, und Schwefel, S_2, berechneten genau übereinstimmen, und welche zeigen, dass auch die Mitscherlich'schen Bestimmungen der Wahrheit ziemlich nahe kommen. Um uns von der Reinheit des von uns benutzten Schwefelquecksilbers zu überzeugen, analysirten wir dasselbe, und erhielten 13.68 und 13.64 — statt 13.79 — pCt. Schwefel.

Die Dampfdichtebestimmung lieferte folgende Zahlen:
Substanz: 0.0642 g; Barometer: 722,3 mm; Zimmertemperatur 19° C.; Stickgasvolumen: 10.6CC.

	Berechnet für $Hg + Hg + S_2$	Gefunden
Dampfdichte	5.34	5.39.

Bemerkenswerth ist, dass schon bei der von Mitscherlich angewandten Temperatur (669° C.) der Schwefel als S_2, und nicht als S_6 in dem Dampfgemische vorhanden ist.

Wir setzen die Untersuchung fort, und denken dieselbe zunächst auf die schon neulich (Diese Berichte XII, 613) erwähnten Substanzen, ferner die Arsensulfide etc. auszudehnen. Allein auch Natrium, Zink, Chlorkalium, Kochsalz verdampfen leicht in unserem Apparate, ihre Dämpfe greifen aber das Porzellan an. Wir versuchen daher, die Dampfdichtebestimmung der letztgenannten Substanzen unter Anwendung geeigneter Metallgefässe auszuführen. [1])

Zürich, Mai 1879.

[1]) Hier mag noch eine Berichtigung Platz finden; in unserer letzten Mittheilung (p. 618) ist angeführt, Deville und Troost haben die Dampfdichten der Halogenverbindungen des Aluminiums auch im Zinkdampfe bestimmt. Dies ist indessen ein Irrthum; die höchste, für diese Substanzen von Deville und Troost angewandte Temperatur war die des kochenden Schwefels.

274. A. W. Hofmann: Vorlesungsversuche[1]).

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCC.)

Volumetrische Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor[2]). [34.]

Bekanntlich hat schon Dingler d. J. im Jahre 1829 nachgewiesen, dass sowohl Kupferoxyd als auch die Hyperoxyde des Kobalts und Nickels mit einem Ueberschusse von Chlorkalk behandelt Sauerstoff entwickeln[3]). Später, 1845, hat Mitscherlich darauf aufmerksam gemacht, dass auch andere Metalloxyde, Manganhyperoxyd, Eisenoxydhydrat u. s. w. diese Fähigkeit besitzen. Aber erst im Jahre 1865 hat Th. Fleitmann gezeigt, dass selbst sehr geringe Mengen von Kobalthyperoxyd bei einer Temperatur von 70—80° im Stande sind, sehr erhebliche Quantitäten von Chlorkalk vollständig in Sauerstoff und Chlorcalcium zu verwandeln.

F. Varrentrapp und andere Beobachter haben die Angaben Fleitmann's bestätigt. Das Kobalthyperoxyd braucht nicht fertig gebildet zugesetzt zu werden. Irgend ein Kobaltsalz wird mit demselben Vortheil angewendet; das gebildete Hyperoxyd setzt sich leicht und schnell zu Boden und kann ohne Weiteres für eine neue Operation verwerthet werden. Ganz ähnliche Resultate werden bei Anwendung von Nickelhyperoxyd erhalten.

Um den Vorgang zu erklären nimmt man an, dass sich eine ephemere höhere Sauerstoffverbindung des Kobalts, etwa eine Kobaltsäure, erzeuge, welche sich, kaum gebildet, wieder in Kobalthyperoxyd und Sauerstoff zerlege,

$$Co_2O_3 + 3CaCl_2O = 3CaCl_2 + 2CoO_3$$
$$2CoO_3 = Co_2O_3 + 3O.$$

Dass die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, dass sich also 1 Vol. Sauerstoff für je 2 Vol. Chlor in dem Chlorkalk entwickelt, lässt sich durch einen einfachen Versuch nachweisen, welcher zugleich die volumetrische Aequivalenz von Sauerstoff und Chlor darlegt.

Füllt man eine etwa meterlange Glasröhre, deren offenes Ende mit einem Glashahn versehen ist, — ich bediene mich des Apparats zur volumetrischen Analyse des Ammoniaks, — über kaltem Wasser mit reinem Chlorgas und giesst alsdann verdünnte Natronlauge (vom Vol. Gew. 1.1), in welcher gutgewaschenes Nickelhyperoxyd suspendirt ist,

---

[1]) Vergl. diese Berichte VII, 535.

[2]) Dieses Versuchs, den ich ich vor einiger Zeit in einer Sitzung der Londoner chemischen Gesellschaft mittheilte, ist bereits in einer englischen Correspondenz (diese Berichte VIII, 549) kurz gedacht worden; es schien mir aber wünschenswerth, einige Details über die Ausführung desselben nachzutragen.

[3]) Vergl. Oppenheim, Der Sauerstoff in: Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends. Herausgegeben von A. W. Hofmann. I. 6.

in den trichterförmigen Ansatz über dem geschlossenen Hahn, so fliesst, zumal wenn die Röhre durch aufgespritzten Aether momentan abgekühlt wird, diese Flüssigkeit beim Oeffnen des Hahns in die Röhre, welche man sich bis zu etwa dem vierten Theile füllen lässt. Nunmehr wird der Hahn geschlossen und die Röhre in ein hohes Wasserbad gestellt, in welchem sie eine viertel bis eine halbe Stunde der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt wird. Wenn man nun nach dem Erkalten den Trichteransatz mit Wasser füllt, die Röhre in einem hohen, wassergefüllten Cylinder umstülpt und den Hahn öffnet, so tritt die Flüssigkeit unter dem überwiegenden Druck der Atmosphäre in die Röhre; sobald sich die Flüssigkeit innen und aussen ins Niveau gestellt hat, ist die Röhre bis zur Hälfte, die man zweckmässig durch einen Kautschukring bezeichnet hat, mit Flüssigkeit gefüllt. An die Stelle von 2 Vol. Chlor ist 1 Vol. Sauerstoff getreten, den man zur weiteren Prüfung durch Umkehren der Röhre in den Trichteransatz treten lassen kann.

Statt des Nickelhyperoxyds kann man auch Kobalthyperoxyd zur Anwendung bringen. Allein nach bei zahlreichen Versuchen gemachten Beobachtungen wirkt die Nickelverbindung schneller und sicherer als das Kobalthyperoxyd. Noch verdient bemerkt zu werden, dass der Versuch um so besser gelingt, je reiner das angewendete Hyperoxyd ist. Daher kommt es auch, dass sich das schon öfters gebrauchte Oxyd, welches man zu dem Ende unter Wasser aufbewahrt, am besten für den Versuch eignet.

Analyse der Salzsäure. [35.]

Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass man sich zur Demonstrationsanalyse der Salzsäure in Vorlesungen mit Vortheil des Natriumamalgams bedienen kann. Ein zur Anstellung des Versuches geeigneter Apparat ist in meiner Einleitung in die Moderne Chemie[1]) abgebildet und besteht in einer U-Röhre, deren geschlossener Schenkel trockenes Salzsäuregas über Quecksilber enthält. Nachdem das Gas bei Atmosphärendruck gemessen ist, füllt man den offenen Schenkel mit Natriumamalgam, schliesst denselben mit einem Glasstöpsel und lässt das Gas in denselben übertreten. Man schüttelt alsdann kurze Zeit, und wenn man nunmehr das Gas in den geschlossenen Schenkel zurücktreten lässt und den Atmosphärendruck wieder herstellt, so hat sich das Gasvolum auf die Hälfte reducirt.

Dieser Versuch ist mehrfach beanstandet worden. Es sind mir von verschiedenen Seiten Zuschriften zugegangen, nach denen es unzweifelhaft ist, dass der Versuch nicht immer ein genaues Ergebniss geliefert hat. Durch häufige Wiederholung desselben glaube ich die

[1]) 6. Auflage, S. 49.

Fehlerquellen ermittelt zu haben. Man kann etwas zu viel Wasserstoff erhalten, wenn man den geschlossenen Schenkel in der Weise mit Salzsäure anfüllt, dass man den offenen Schenkel von Quecksilber entleert und alsdann ein langes Glasrohr, welches in einem Kautschukröhrchen endigt, einsenkt, durch welches das Gas eintritt. Entfernt man nun dieses Rohr aus dem offenen Schenkel, so füllt sich derselbe mit Salzsäuregas, welches, schnell Feuchtigkeit anziehend, an den Wänden haftet, so dass es durch eingegossenes Quecksilber nicht mehr vollständig verdrängt wird. Füllt man durch einen an dem geschlossenen Schenkel angebrachten Glashahn, so ist diese Fehlerquelle beseitigt. Ist das Wasserstoffvolum zu klein, so rührt dies daher, dass man das in den offenen Schenkel übergetretene Gas nicht hinreichend lange mit dem Amalgam geschüttelt hat. Dies ist der gewöhnliche Fehler, da das längere Schütteln einer, erhebliche Mengen von Quecksilber enthaltenden U-Röhre eine etwas ängstliche Operation ist.

Fig. 1.



Angesichts dieser kleinen Schwierigkeiten habe ich mich bemüht, dem Versuche eine einfachere Gestalt zu geben und wende zu diesem Zwecke eine etwa 1 m lange Glasröhre (Fig. 1) an, welche an den Enden mit Glashähnen geschlossen ist. Zwischen diesen beiden Hähnen befindet sich noch ein dritter, welcher die Röhre in zwei sehr ungleiche Compartimente theilt, von denen das grössere die sieben- bis achtfache Länge des kleineren besitzt. Es ist zweckmässig, dass die Hähne mit möglichst weiter Durchbohrung versehen sind.

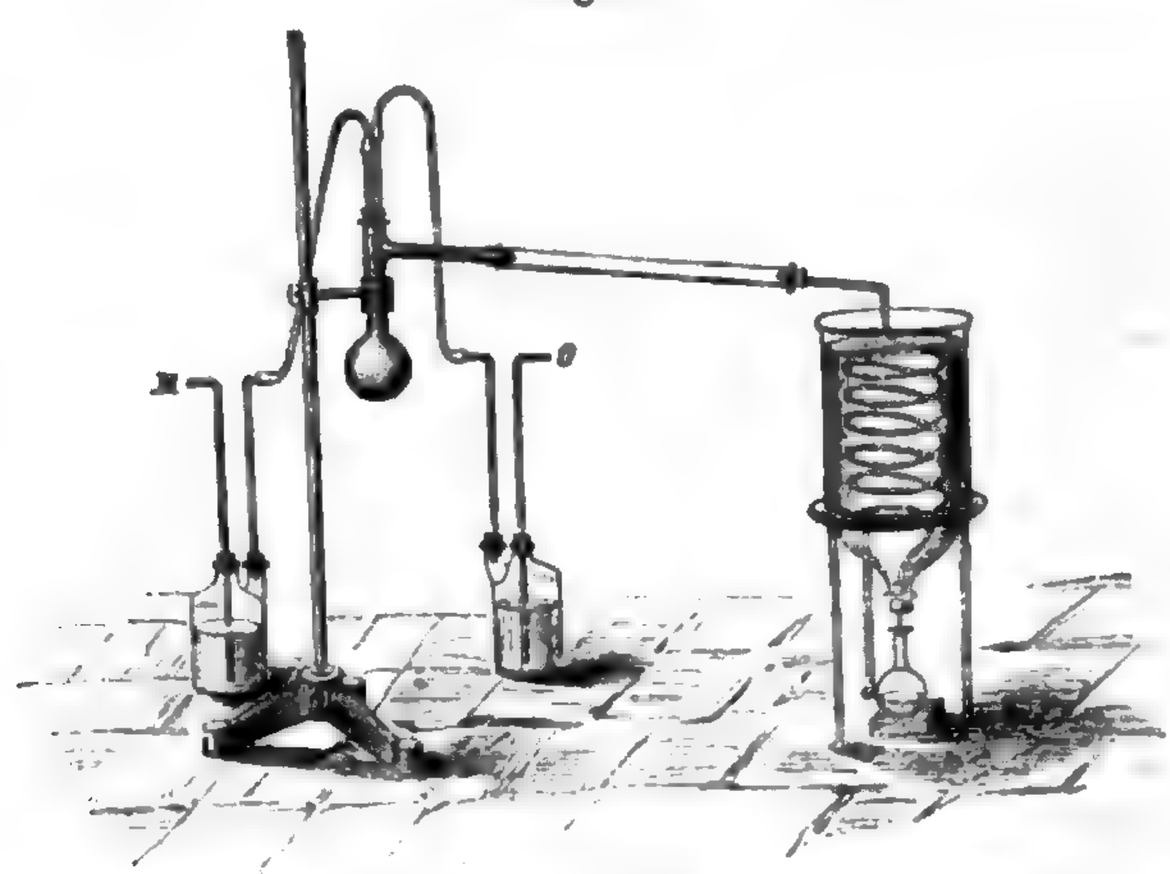
Man theilt nun das längere Compartiment durch einen übergeschlungenen Kautschukring in zwei gleiche Theile und füllt dasselbe mit trockenem Salzsäuregas. Dies kann über Quecksilber geschehen, noch bequemer aber auf die Weise, dass man die Luft aus der ganzen Röhre durch einen Salzsäurestrom austreibt und die Hähne erst schliesst, wenn das aus der Röhre austretende Gas von Wasser ohne Rückstand absorbirt wird. Nun wird das kleine Compartiment, nachdem man durch Einblasen von trockener Luft jede Spur von Salzsäure entfernt hat, vollständig mit reinem Natriumamalgam gefüllt. Lässt man durch ein Trichterrohr einfliessen, so wird jede Spur etwa gebildeten Oxyds vollständig zurückgehalten. Man schliesst jetzt auch den äusseren Hahn und lässt alsdann das Amalgam (1 Natrium auf 250 Quecksilber) durch den geöffneten mittleren in das Salzsäuregas eintreten. Nun wird das Gas einige Minuten lang mit dem Amalgam, welches man in der Röhre auf- und niederfliessen lässt, in innige Berührung gebracht. Die Zerlegung ist beendigt, wenn das Quecksilber, welches im Augenblicke des Eintrittes die Wand der Röhre spiegelartig überzog, sich von derselben wieder losgelöst hat.

Man lässt nun das Amalgam in das kleine Compartiment zurückfliessen, entleert dasselbe nach Abschluss des mittleren Hahnes, füllt das kleine Compartiment mit reinem Quecksilber und entfernt die letzten Spuren Amalgam aus der Röhre, indem man bei geöffnetem mittleren Hahn nochmals schüttelt. Nachdem das Quecksilber wie früher entfernt worden ist, füllt man das kleine Compartiment mit Wasser und stülpt das Rohr in einem weiten mit Wasser gefüllten Glascylinder um. Wird nun der mittlere Hahn geöffnet, so tritt alsbald Wasser in das Rohr ein, und wenn man dasselbe nunmehr senkt, bis sich die Flüssigkeit innen und aussen ins Niveau gesetzt hat, so ist das längere Compartiment bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Mit Leichtigkeit lässt sich nun ein Theil des entwickelten Wasserstoffs in das kleine Compartiment überführen, an dessen Mündung er entzündet werden kann.

Wasserbildung im grossen Styl. [36.]

Gelegentlich einer populären Vorlesung über das Wasser sollte die Vereinigung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in grösserem Maassstabe zur Anschauung gebracht werden. Von den verschiedenen Vorrichtungen zu diesem Behufe, welche in den letzten Jahren beschrieben worden sind, würde ich ohne Zweifel der dreischenkeligen Platinröhre den Vorzug gegeben haben, welche Hr. Piccard[1]) vor einiger Zeit in diesen Berichten beschrieben hat, wenn mir eine solche zu Gebote gestanden hätte. Da sich dieselbe auch nicht schnell genug beschaffen liess, so kam ich auf den Gedanken, die Wasserbildung in dem

Fig. 2.



kleinen Platinkolben vor sich gehen zu lassen, welchen ich seit Jahren benutze[2]), um die Zerlegung der Salpetersäure und der Schwefelsäure

[1]) Piccard, diese Berichte X, 180.
[2]) Hofmann, diese Berichte II, 253.

bei hoher Temperatur zu zeigen. Das Ergebniss war ein so überraschendes, dass eine kurze Mittheilung der getroffenen Disposition Manchem erwünscht sein könnte, zumal sich der kleine Platinkolben in vielen Laboratorien eingebürgert hat.

Ein Blick auf die Zeichnung (Fig. 2) ist eigentlich hinreichend. Zur näheren Erläuterung sei indess noch bemerkt, dass die Röhren, welche die beiden Gase bis nahe auf den Boden des Kolbens führen, gewöhnliche Pfeifenstiele sind, die man in den Hals des Kolbens mittelst eines Korks befestigt hat. Die Temperatur ist allerdings hoch genug, um die scharfen Bruchflächen der Thonröhren vollständig abzurunden, aber doch nicht hinreichend hoch, um ihre Mündungen zuzuschmelzen. Man beginnt damit, einen raschen Strom trocknen Wasserstoffs durch den Apparat zu leiten; sobald aus der Mündung der Glasserpentine, welche zur Condensation des gebildeten Wassers dient, reines Wasserstoffgas austritt, erhitzt man den Platinkolben zum Glühen und lässt nun trocknen Sauerstoff eintreten. Alsbald beginnt die Wasserbildung, und wenn man nun den Brenner entfernt, erhält sich die Kugel des Kolbens in voller Rothgluth, welche man bis zur Weissgluth steigern kann, wenn man nach mehrfacher Verstellung des Sauerstoffhahns das richtige Verhältniss getroffen hat, in welchem die Gase zusammentreten müssen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt die Mündung der Serpentine zu tropfen, nach einigen Minuten rinnt das Wasser in continuirlichem Strahle, und nach kurzer Frist ist der Sammelkelch bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt.

Es braucht kaum darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass man die Bildung von Knallgas im Laufe des Versuchs sorgfältig zu vermeiden hat. Man versäume es zumal nicht, während Wasserstoff durch den Apparat geleitet wird, das Kautschukrohr, welches den Sauerstoff in die Thonröhre führt, unmittelbar über dieser Röhre durch einen Quetschhahn zu schliessen, damit nicht etwa Wasserstoff in das Kautschukrohr oder gar in den Waschapparat, durch welchen der Sauerstoff strömt, diffundire.

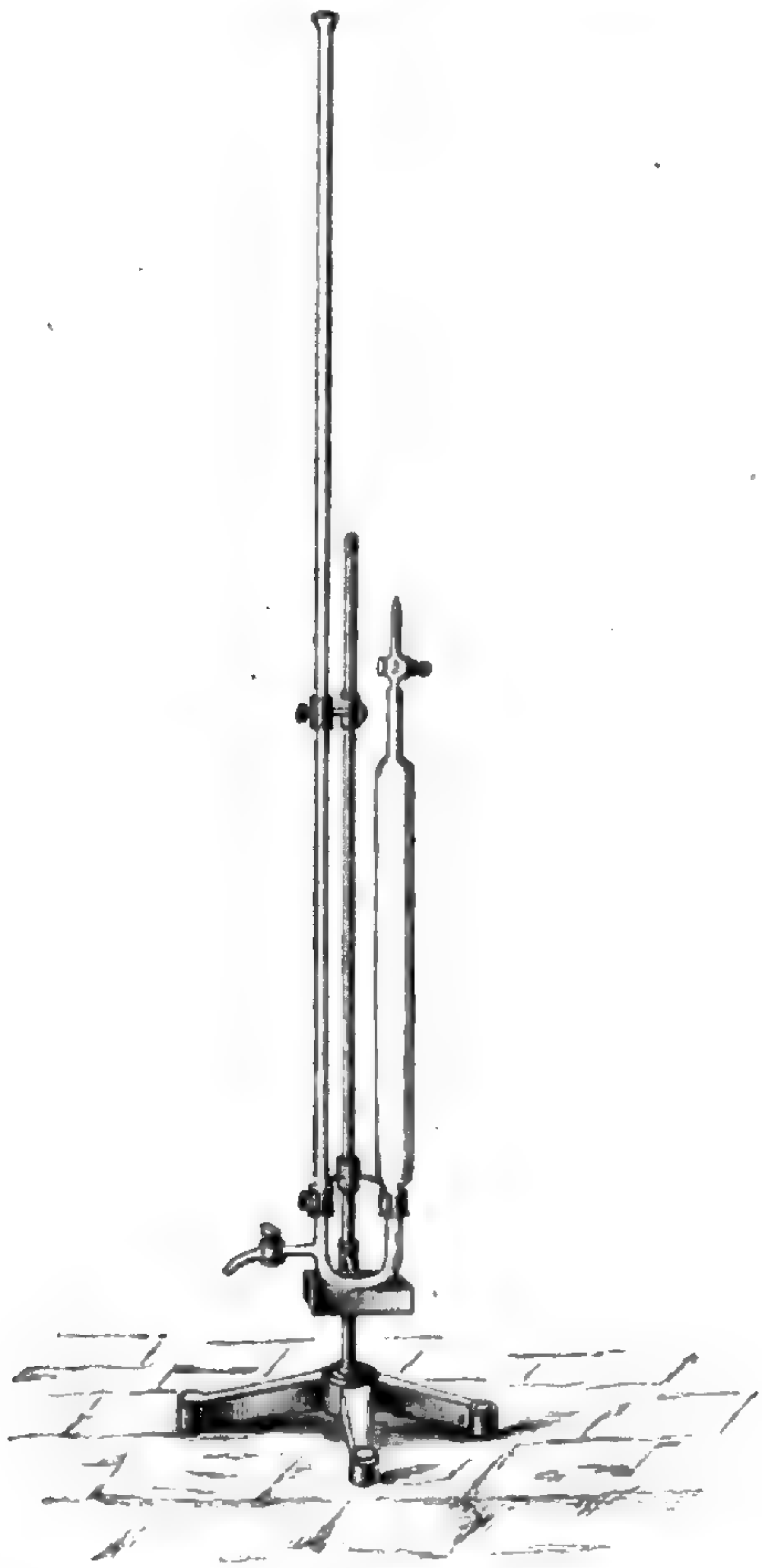
Experimentale Demonstration, dass die Verflüssigung der Gase sowohl durch Druck als durch Kälte bewirkt wird. [37.]

In einer populären Vorlesung über die drei Aggregatzustände der Materie kam es darauf an, mit einem Gase zu arbeiten, welches sich leicht sowohl durch Kälte allein, als auch durch Druck allein verdichten lässt.

Für diesen Zweck kann mit Vortheil das Chloräthyl verwendet werden. Der Siedepunkt dieses Körpers liegt bei 12°; bei der Temperatur, welche selbst im Winter in unseren Hörsälen herrscht, ist derselbe also unter gewöhnlichem Atmosphärendruck stets gasförmig. Allein eine Temperaturerniedrigung, wie sie durch Aufspritzen von Aether

erzeugt wird, ist hinreichend, das Chloräthyl bei gewöhnlichem Luftdruck zu verflüssigen, und in ganz gleicher Weise erfolgt die Verflüssigung, wenn bei gewöhnlicher Temperatur eine halbe Atmosphäre Ueberdruck gegeben wird. Zur Ausführung des Versuches kann man sich des Vorlesungs-Eudiometers bedienen, welches ich vor Jahren beschrieben habe [1]), und welches sich, wie ich mit Vergnügen aus

Fig. 3.



den neueren Lehrbüchern ersehe, einer weiten Verbreitung erfreut. Man hat alsdann, um eine grössere Drucksäule zu gewinnen, mittelst eines Korkes ein Trichterrohr in den offenen Schenkel des Apparates einzupassen. Es ist aber bequemer, sich einen besonderen Apparat

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 250.

für diesen Zweck herstellen zu lassen von der Form, wie sie die nebenan gegebene Zeichnung (Fig. 3) andeutet. Der kurze, mit einem Ausflusshahn geschlossene Schenkel der U-Röhre hat in diesem Falle eine Höhe von 50 cm, während man dem offenen Schenkel reichlich die doppelte Höhe giebt. Damit aber der kurze Schenkel eine möglichst grosse Menge Gas fasse, sorgt man dafür, dass das Mittelstück von etwa 60 cm Länge zum wenigsten doppelt so weit sei als der längere Schenkel.

Man beginnt den Versuch, indem man den Apparat mit Quecksilber füllt und alsdann Chloräthylgas durch den Hahn des kurzen Schenkels einströmen lässt, während das Metall durch den am Bug befindlichen Hahn ausströmt. Es kommt dabei gar nicht darauf an, ein reines Gas zu haben, denn wenn man Aether auf dasselbe aufspritzt, indem man Sorge trägt, durch Eingiessen das Quecksilber in beiden Schenkeln im Niveau zu halten, verdichtet sich alles Chloräthyl, und etwa vorhandene Luft kann man aus dem geöffneten Hahne austreten lassen. Hat man reines Gas angewendet, so ist nach der Abkühlung die unterhalb des Hahnes vorhandene enge Röhre mit einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit erfüllt.

Sobald die Temperatur steigt, beginnt diese Flüssigkeit zu kochen, allein sie nimmt den gasförmigen Zustand erst dann wieder vollständig an, wenn die im offenen Schenkel sich aufstauende Quecksilberdrucksäule durch den Hahn am Bug abgelassen wird. Jetzt ist der Apparat wieder ganz mit Chloräthyl von gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck erfüllt, und nunmehr hat man nur Quecksilber einzugiessen, bis sich das Metall in dem offenen Schenkel um etwa eine halbe Atmosphäre über den Stand des Quecksilbers im geschlossenen Schenkel erhebt. Das Gas ist dann wieder vollständig verdichtet.

Statt des Chloräthyls kann man auch Trimethylamin anwenden, welches, da es schon bei 9° siedet, sich noch leichter in Gas verwandelt. Um die Verflüssigung durch Druck zu bewerkstelligen, muss man begreiflich eine etwas höhere Quecksilbersäule anwenden. Die Verflüssigung durch Aufspritzen von Aether erfolgt aber gleichfalls etwas minder rasch und sicher.

Bei dieser Gelegenheit mögen noch Bemerkungen über einige bei der Vorbereitung derselben Vorlesung gemachte Beobachtungen Raum finden.

Man pflegt die Kälteerzeugung beim Verdampfen des Aethers in der Regel so zu zeigen, dass man Wasser auf ein Brett giesst und alsdann ein mit Aether gefülltes Gefäss in dasselbe stellt. Nach dem Abblasen des Aethers ist das Gefäss an das Brett angefroren. Der Versuch gestaltet sich ungleich schlagender, wenn man eine Probirröhre zur Hälfte mit Wasser füllt, diese in einen Cylinder stellt

und denselben derartig mit Aether füllt, dass das Niveau desselben etwas über dem Wasserspiegel in der Röhre emporragt. Bläst man nunmehr mittelst einer gewöhnlichen Wassertrommel einen Luftstrom durch den Aether, so ist das Wasser innerhalb weniger Minuten in einen durchsichtigen Cylinder von Eis verwandelt. Hat man nicht lange genug geblasen, so erhält man nur eine der Form des Probirglases entsprechende Eisröhre.

Der bekannte Versuch, durch Druck in einer starken Glasröhre — dem sogenannten Compressionsfeuerzeug — Zunder zu entzünden, gelingt nicht immer, und wenn der Zunder auch schliesslich Feuer fängt, so findet man nur zu häufig, dass er nicht mehr fortglimmt, wenn man den Stempel aus der Röhre gezogen hat. Tyndall [1]) benutzt statt des Zunders den Dampf des Schwefelkohlenstoffs. Man kann beide mit Vortheil durch Schiessbaumwolle ersetzen. Ein Kügelchen Schiessbaumwolle von der Grösse einer Erbse entzündet sich jedesmal unter lebhafter Feuererscheinung, welche auf grosse Entfernungen hin sichtbar ist. Der Versuch könnte gefährlich werden, wollte man grössere Mengen Schiessbaumwolle in Anwendung bringen. In der angedeuteten Weise angestellt ist der Versuch ganz und gar gefahrlos. Statt der Schiessbaumwolle kann man auch Schiesspulver anwenden; die Entzündung erfolgt aber alsdann nicht mit derselben Sicherheit.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, den Herren Joseph Bendix und Dr. Wilh. Will, die mich bei der Ausbildung der beschriebenen Versuche freundlichst haben unterstützen wollen, meinen besten Dank zu sagen.

---

275. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Senföle und verwandte Körper.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCI; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einigen Jahren haben die HH. Sell und Zierold [2]) im hiesigen Laboratorium die Einwirkung des Chlors auf das Phenylsenföl untersucht und bei dieser Gelegenheit einen sehr interessanten Körper, das Isocyanphenylchlorid, kennen gelehrt. Da sich diese Substanz als Phenylsenföl auffassen lässt, dessen Schwefelatom durch zwei Chloratome ersetzt ist,

Phenylsenföl	C_7H_5NS
Isocyanphenylchlorid	$C_7H_5NCl_2$,

[1]) Tyndall, die Wärme. 2. Aufl. 88.
[2]) Sell und Zierold, diese Berichte VII, 1228.

so schien eine möglicher Weise leichtere Darstellung des letzteren in der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Senföl nach der Gleichung

$$C_7H_5NS + PCl_5 = C_7H_5NCl_2 + PCl_3S$$

angedeutet. Der Versuch hat in der That gezeigt, dass ein erheblicher Theil des Senföls diese Umbildung erleidet, dass sich aber gleichzeitig eine zweite Reaction vollzieht, in welcher ein anderer Theil des Senföls in ein einfachchlorirtes Derivat nach der Gleichung

$$C_7H_5NS + PCl_5 = C_7H_4ClNS + HCl + PCl_3$$

umgewandelt wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirken beide Substanzen kaum aufeinander ein. Auch bei 100° findet eine nur geringe Einwirkung statt. Bei 160° im geschlossenen Rohr vollzieht sich aber die Reaction mit Leichtigkeit im Verlauf von 5 bis 6 Stunden. Die Röhren enthalten nach dem Erkalten eine gelbe Flüssigkeit, welche von grossen gelben, oft sehr schön ausgebildeten Krystallen durchsetzt ist; beim Oeffnen entweicht kein Gas.

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit fängt schon unter 100° an zu sieden. Durch fractionirte Destillation lässt sie sich spalten in Phosphortrichlorid (Siedep. 75°), Phosphorsulfotrichlorid (Siedep. 125°), Isocyanphenylchlorid (Siedep. 212°) und endlich ein noch höher siedendes Product, welches erhebliche Mengen von chlorirtem Phenylsenföl (Siedep. 248°) enthält.

Chlorphenylsenföl. Die Krystalle, von welchen diese Flüssigkeit abgegossen wurde, sind ausserordentlich veränderlich; bei Zutritt von Feuchtigkeit zerfliessen sie alsbald unter Abscheidung eines Oels; in Weingeist lösen sie sich mit Leichtigkeit, allein sie können aus dieser Lösung nicht wieder erhalten werden. Wasserfreier Aether, ebenso Chloroform und Benzol lösen sie nur wenig, und es wurde versucht, die mit letzteren Flüssigkeiten gewaschenen und bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit getrockneten Krystalle zu analysiren. Die Ergebnisse der Analysen, welche starke Abweichungen zeigten, erlaubten gleichwohl den Schluss, dass hier eine Verbindung

$$C_7H_4ClNS, HCl$$

vorlag, dass also die bei der Substitution des Chlors für den Wasserstoff gebildete Salzsäure mit dem Chlorsubstitut vereinigt blieb.

Versetzt man die Krystalle mit Wasser, so wird Salzsäure von demselben aufgenommen, während das chlorirte Senföl zu Boden sinkt. Durch einen Scheidetrichter von dem Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet, stellt das durch Destillation farblos gewordene Oel eine durchsichtige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, welche constant bei 248° siedet. Sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder

gefällt. Leitet man trocknes salzsaures Gas in die Flüssigkeit, so erstarrt sie alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse, welche, obwohl verschieden in ihrem Aussehen, gleichwohl mit den in der ursprünglichen Reaction erhaltenen Krystallen identisch zu sein scheint.

Die Flüssigkeit hat, wie bereits bemerkt, die Formel

$$C_7 H_4 Cl N S.$$

	Theorie		Versuch	
C_7	84	49.56	48.98	—
H_4	4	2.36	2.49	—
Cl	35.5	20.94	—	20.97
N	14	8.26	—	—
S	32	18.88	—	19.26
	169.5	100.00.		

Der Zusammensetzung nach ist der Körper ein einfach chlorsubstituirtes Senföl; allein der Senfölcharakter ist in demselben ganz und gar zurückgetreten. In der That erinnert der Geruch auch nicht im Entferntesten mehr an Senföl. Auch Agentien gegenüber zeigt es nicht die Eigenschaften eines Senföls. Die Senföle fixiren bekanntlich 1 Mol. Ammoniak oder Amin, um Harnstoffe zu werden; sie vereinigen sich mit Alkoholen zu halbgeschwefelten Urethanen. Der neue Körper wird von diesen Agentien weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei 100° angegriffen, bei höherer Temperatur entstehen andere Producte. Dieses ganz abweichende Verhalten beansprucht um so mehr Interesse, da ein aus dem bei 64° schmelzenden Chloranilin von Hrn. Sima Losanitsch[1]) dargestelltes, mit der neuen Substanz isomeres Chlorphenylsenföle ein den Traditionen der Senföle vollkommen entsprechendes Verhalten zeigt. Dasselbe gilt von dem Jodphenylsenföl, gleichfalls von Losanitsch dargestellt, wie von dem Bromphenylsenföl, welches im Augenblick von Hrn. Dennstedt im hiesigen Laboratorium näher untersucht wird.

Höchst charakteristisch ist die Wirkung des Wassers bei höherer Temperatur auf den neuen Körper, zumal in Gegenwart von Säuren. Während das Chlorphenylsenföl des Hrn. Losanitsch, der Umbildung des normalen Senföls entsprechend, in Chloranilin, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfällt,

$$C_7 H_4 ClNS + 2H_2O = C_6 H_6 ClN + H_2S + CO_2,$$

spaltet sich der durch Phosphorpentachlorid entstehende Körper in Salzsäure und in Oxyphenylsenföl

$$C_7 H_4 ClNS + H_2O = C_6 H_5 NSO + HCl.$$

Oxyphenylsenföl. Man stellt es am bequemsten durch längeres Kochen der Rohkrystalle mit Alkohol dar, wobei die Salzsäure in der Form von Chloräthyl entweicht. Man hat das Kochen solange fort-

---

[1]) Losanitsch, diese Berichte V, 156.

zusetzen, bis auf Zusatz von verdünntem Alkali zu der alkoholischen Lösung kein Oel mehr ausgefällt wird. Versetzt man die Lösung alsdann mit Salzsäure, so scheidet sich eine ölförmige Substanz aus, welche schon nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrt. Sie wird mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So werden schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche bei 136° schmelzen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle führt in der That zu der schon oben gegebenen Formel

$$C_7 H_5 N S O.$$

	Theorie		Versuch		
C_7	84	55.63	55.70	55.07	—
H_5	5	3.31	3.77	3.82	—
N	14	9.27	—	—	—
S	32	21.19	—	—	21.15
O	16	10.60	—	—	—
	151	100.00.			

Sie lösen sich leicht in Aether, sind aber ganz unlöslich in Wasser. Die neue Verbindung zeigt den Charakter eines Phenols; sie löst sich nicht in Ammoniak, wohl aber in den fixen Alkalien und wird aus diesen durch Zusatz einer Säure wieder ausgefällt. Man hat also ohne Zweifel eine Hydroxylgruppe in dem Körper anzunehmen und, was immer die Constitution des chlorirten Körpers sein möge, der durch Wasser gebildete entsteht durch den Eintritt der Hydroxylgruppe an die Stelle des Chlors:

Chlorirte Verbindung $C_7 H_4 Cl N S$
Hydroxylirte - $C_7 H_4 (OH) N S$.

Ein solches hydroxylirtes Senföl ist bereits bekannt. Vor einigen Jahren hat Hr. Dünner[1]) bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidophenol (aus dem Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45° dargestellt) eine krystallisirte Verbindung von dieser Zusammensetzung erhalten, welche neuerdings von Hrn. Bendix[2]) durch Umsetzung von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Amidophenol wieder gewonnen worden ist. Beide auf so verschiedene Weise entstandene Substanzen zeigen in der That im Verhalten eine grosse Aehnlichkeit, ihre absolute Verschiedenheit wird aber alsbald durch die grosse Differenz der Schmelzpunkte unzweifelhaft festgestellt. Die aus dem Amidophenol gebildete Substanz schmilzt erst bei 193°.

Amidosenföl. Die Beweglichkeit des Chloratoms in dem chlorirten Senföl musste begreiflicher Weise zu dem Versuche führen, die Amidogruppe dem Chlor zu substituiren. Digerirt man die chlorirte Verbindung mit alkoholischem Ammoniak bei 100°, so findet selbst

[1]) Dünner, diese Berichte IX, 465.
[2]) Bendix, ebendaselbst XI, 2262.

nach mehrstündiger Einwirkung kein Austausch statt. Erhitzt man aber die Mischung nur kurze Zeit bis auf 150⁰ oder 160⁰, so enthält die Flüssigkeit nunmehr Salmiak, und auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel, welches schnell erstarrt. Durch Waschen mit Wasser wird der Salmiak entfernt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ziemlich gut ausgebildete Krystalle, welche schwach basische Eigenschaften besitzen. Die Analyse einer gut krystallisirten Platinverbindung führte zu der Formel

$$C_7H_6N_2S = C_7H_4(NH_2)NS.$$

Anilidosenföl. Einige Augenblicke mit Anilin erhitzt, verwandelt sich das Chlorphenylsenföl in eine feste Krystallmasse, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 157⁰ liefert. Dieselben sind schwachbasisch; in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, geben sie ein krystallinisches Platinsalz, dessen Analyse durch die erwartete Formel

$$C_{13}H_{10}N_2S = C_7H_4(NHC_6H_5)NS$$

bestätigt wird.

Die eingenthümlichen Erscheinungen, welche bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Phenylsenföl beobachtet wurden, sind Veranlassung geworden, einige dem genannten Körper nahe stehende Substanzen in ähnlicher Richtung zu untersuchen. Diphenylsulfoharnstoff wird vom Phosphorpentachlorid bei hoher Temperatur lebhaft angegriffen. Unter den Producten entsteht eine prachtvoll krystallisirende Base, welche mit der durch die Einwirkung des Anilins auf das Chlorphenylsenföl entstehenden Verbindung identisch zu sein scheint.

Auch auf die Senföle der aliphatischen Reihe — der Versuch wurde mit Aethyl- und Allylsenföl angestellt — wirkt das Phosphorpentachlorid heftig ein, allein die complicirten Producte, welche sich in diesen Reactionen bilden, ebenso wie die bei der analogen Behandlung der isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether entstehenden, sind noch nicht hinreichend entwirrt.

Ich beabsichtige diese Untersuchung, bei welcher ich mich wieder der trefflichen Unterstützung des Hrn. Dr. Carl Schotten zu erfreuen hatte, noch etwas weiter zu verfolgen, namentlich aber auch die beiden Senföle darzustellen, welche der β- und γ-Modification des Chloranilins entsprechen, in der Hoffnung, auf diese Weise nähere Aufklärung über die Natur des durch Phosphorpentachlorid entstehenden Chlorphenylsenföls zu erhalten.

276. William A. Tilden: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpene.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

In Mittheilungen, die der *Chemical Society of London* (Mai 1877, Februar 1878) gemacht sind, habe ich gezeigt, dass die natürlichen Terpene sich in drei Klassen eintheilen lassen, nach ihrem specifischen Gewicht, ihrem Siedepunkt und nach der Einwirkung, die gewisse charakteristische Reagentien, besonders Nitrosylchlorid, auf sie ausüben. In Bezug auf diese Classification, die ich im Auge habe, schien es wünschenswerth, die Zusammensetzung und die Eigenschaften derjenigen Verbindungen zu untersuchen, welche diese Kohlenwasserstoffe mit Salzsäure bilden. Einiges hierüber ist schon bekannt, die Bedingungen aber, unter welchen sie sich bilden, und ihre wahren Eigenschaften sind bis jetzt noch nicht völlig festgestellt.

Ich habe deshalb Hrn. G. Harrow veranlasst, Versuche über diesen Gegenstand in meinem Laboratorium auszuführen, und Folgendes sind die hierbei erzielten Resultate.

Wird trockne Salzsäure in abgekühltes amerikanisches oder französisches Terpentinöl (Siedepunkt 156°) geleitet, so wird das wohlbekannte Monohydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, (Schmpkt. 125°, Siedepkt. 210°) gewonnen, unter gleichzeitiger Bildung weiterer flüssiger Producte. Dieselben bestehen aus einer Mischung von Cymol, welches man immer im Terpentin vorfindet, zusammen mit Monohydrochlorid und Dihydrochlorid. Die Thatsache, dass die beiden Chloride, zusammengemischt, sich lösen und flüssig werden, wurde zuerst von Berthélot entdeckt, und wir sind im Stande, diese Beobachtung zu bestätigen. Es giebt bis jetzt keinen directen Beweis dafür, dass das Monohydrochlorid irgend eine flüssige Modification bilde.

Das feste Monohydrochlorid wird auch gewonnen, wenn man Terpentin mit Benzol oder Carbonbisulfid verdünnt, ehe es dem Einfluss des Gases unterworfen wird. Das Resultat ist anders, wenn das Terpentin mit Chlorwasserstoff in Gegenwart irgend einer Flüssigkeit, die Wasser enthält oder fähig ist, die Wasserelemente zu liefern, gesättigt wird. Wenn nämlich dasselbe Terpentinöl mit Alkohol, Aether oder Essigsäure verdünnt wird, so entsteht eine dunkel violettgefärbte Flüssigkeit, die, nachdem sie einige Zeit lang der Luft ausgesetzt ist, Dihydrochloridkrystalle, $C_{10}H_{18}Cl_2$, zurücklässt. Doch muss bemerkt werden, dass, wenn das Terpen einmal mit einem Molekül Chlorwasserstoff vereint ist, keine weitere Einwirkung des Gases, weder im trockenen Zustande, noch auch, wenn man die Substanz in irgend einer der genannten Flüssigkeiten auflöst, im Stande ist, es mit einem zweiten Molekül zu vereinigen, um Dihydro-

chlorid hervorzubringen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass diese beiden Chloride ganz verschiedener Constitution sind.

Das erwähnte Dihydrochlorid besitzt dieselben Eigenschaften, ob es nun von Terpentinöl mit rechtem oder linkem Rotationsvermögen bereitet ist. Seine Auflösung in Alkohol ist inactiv. Die Krystalle schmelzen bei 48°, ebenso in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas, und zersetzen sich leicht durch Wärme in 2 HCl und einen optisch-inactiven Kohlenwasserstoff, Terpinylen, $C_{10}H_{16}$, welcher bei 176° siedet. Dieses Dihydrochlorid ist dasselbe, wie das Chlorid, das durch die Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf krystallisirtes Terpinhydrat und Terpinol gewonnen wird. (Journ. Chem. Soc., London, June 1878.)

Wenn man statt auf Terpentinöl Chlorwasserstoff auf eins der Terpene einwirken lässt, die von höherem Siedepunkt sind, wird kein Monohydrochlorid gewonnen. So wurde z. B. das Terpen vom Orangenöl, das bei 176° siedet, mit Chlorwasserstoff gesättigt; die daraus erzielte Auflösung war farblos, und nachdem sie ein bis zwei Tage der Luft ausgesetzt war, fand es sich, dass sie durchaus kein Chlor enthielt. Wenn aber dasselbe Terpen mit Aether vermischt und mit dem Gas behandelt ward, blieb nach der Verdunstung des Aethers eine feste Masse farbloser Krystalle zurück. Diese Krystalle bestanden aus demselben schon beschriebenen Dihydrochlorid, welches unter denselben Umständen aus Terpentin gewonnen wird.

Man bemerkt jedoch einige Unterschiede in dem Verhalten des Terpens des Orangeöls und dem der Terpentinöle, denn während das erstere einen fast theoretischen Betrag von krystallisirtem Dihydrochlorid ergiebt, liefern die letzteren eine bedeutende Menge Flüssigkeit von dunkler Farbe. Diese Färbung charakterisirt die Einwirkung des Chlorwasserstoffes auf Terpinol $C_{10}H_{18}O$, oder $C_{10}H_{17}OH$, wie es kürzlich in einer Abhandlung (Chem. Soc., Lond. 3 April 1879) dargelegt wurde, und scheint die Bildung eines Mittelproductes anzuzeigen, welches wahrscheinlich in beiden Fällen dasselbe ist.

Um noch weiter die Identität der Dihydrochloride festzustellen, die auf diese Weise aus den beiden Arten von Terpenen gewonnen werden, wurde das Dichlorid, sowohl aus Orangen- wie aus Terpentinöl, durch Wasser gespalten. 50 g von jedem, in 500 ccm Wasser gekocht, wurden genau in demselben Grad und in derselben Weise zersetzt und ergaben eine Mischung von Kohlenwasserstoff (Terpinylen, $C_{10}H_{16}$) und Terpinol ($C_{10}H_{18}O$, Siedep. 210°). Das Terpinol wurde in jedem Falle durch seine Umwandlung in krystallisirtes Terpin durch Einwirkung von Schwefelsäure und Wasser erkannt. Wendete man andere Terpene statt des Hesperidens (Orangenöls) an, so fand sich, dass alle, mit der einzigen Ausnahme des Sylvestrens (Atterberg, diese Berichte

X, 1202), dasselbe Dichlorid gaben. Folgendes sind die Terpene, mit denen nach dieser Richtung hin Versuche gemacht worden sind.

Ursprung des Terpens	Drehung	Siedepunkt
Australen aus amer. Terpentinöl	+	156°
Terebenthen aus französ. Terpentinöl . .	—	156°
- aus *Juniperus communis* . . .	—	156°
Citren aus Citronenöl (besonders in England aus Citronen destillirt	+	176°
Hesperiden aus Orangenöl	+	176°
Bergamen aus Bergamottöl	+	176°
Carven aus Kümmelöl	+	176°
Terpen aus Fichtennadelöl	—	174—176°
Terpen aus Harzessenz	0	174—176°.

Das aus Atterberg's Sylvestren gewonnene Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, schmilzt bei 72—73°, krystallisirt in einer andern Weise, und obgleich es sich durch Wasser zersetzt, giebt es ein Hydrat, das anscheinend kein gewöhnliches Terpinol ist.

Das in dieser Abhandlung beschriebene Terpen-Dihydrochlorid (Schmelzpunkt 48°) zersetzt sich durch einfache Anwendung von Wärme, und durch fortgesetztes Sieden in einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler versehen ist, wird es vollkommen in Chlorwasserstoff und Kohlenwasserstoff, Terpinylen, zerlegt. Ein Theil des Kohlenwasserstoffes wird zu gleicher Zeit in viscöse Polymere verwandelt. Es lässt sich aber nicht wieder mit Chlorwasserstoff vereinigen, um von Neuem Dichlorid hervorzubringen.

So lassen sich also Terpene der beiden Klassen, die resp. zu 156° und 176° sieden und in ihren optischen Eigenschaften sehr verschieden von einander sind, durch diese Behandlung in ein und denselben inactiven Kohlenwasserstoff verwandeln.

Correspondenzen.

277. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

In der Zeitschrift für analytische Chemie (Bd. 18, Heft 2 und 3) empfiehlt Hr. J. Köttsdörfer „zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette“ die Butter mit titrirter alkoholischer Kalilauge zu verseifen und den Ueberschuss der verwendeten Kalilauge mit Salzsäure zurückzutitriren. Als Indicator benutzt er das Phenolphtaleïn. Da die Butter grössere Mengen von Säuren mit niederem Moleculargewicht enthält, so erfordert sie zu ihrer Verseifung mehr KHO

(221.5—232.4 mg KHO) als Kunstbutter (ca. 197 mg KHO auf 1g Fett).

Hr. L. Weigert „über Essigsäurebestimmung im Weine" schlägt vor, das Verfahren von E. Kissel, (mehrmalige Destillation des mit Phosphorsäure versetzten Weins und Titration des Destillats) so abzuändern, dass die Destillationen im luftverdünnten Raume ausgeführt werden.

Hr. J. Petri „über den Nachweis von Mutterkorn im Mehle auf spectroskopischem Wege" lässt ca. 20 g Mehl mit Alkohol so oft auskochen, bis der jedesmal decantirte Alkohol nicht mehr gelb, sondern farblos erscheint, dann das mit Alkohol übergossene Mehl mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzen, umrühren und filtriren. Das jetzt röthlich gefärbte Filtrat (auf Zusatz verd. Säuren entsteht im Mutterkorn ein in Weingeist, Aether etc. leicht löslicher rother Farbstoff) wird im Spectralapparat untersucht und zeigt selbst bei grosser Verdünnung zwei Absorptionsstreifen, von denen der eine in Grün, zwischen E und F, der andere in Blau, zwischen F und G liegt. Hr. Petri hat auch versucht, auf der Intensität der Rothfärbung eine quantitative Bestimmungsmethode des Gehalts von Roggenmehl an *Secale cornutum* zu begründen.

H. Albert und L. Siegfried „Beiträge zur Werthbestimmung der Superphosphate" bestätigen, das die von Fresenius u. A. vorgeschlagene Methode der Bestimmung der resorbirbaren Phosphorsäure mittelst citronensauren Ammoniums die sichersten Resultate liefern.

B. E. Dietzell und M. G. Kressner „über die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano" haben gefunden, das in den als Guano verwertheten Fischabfällen ein Theil des Phosphors in organischer sehr beständiger Verbindung enthalten sei, und dass man daher denselben zur Bestimmung der Phosphorsäure nur in Salpetersäure lösen oder einfach veraschen, nicht aber mit Soda-Salpeter schmelzen dürfe.

H. Köhler beschreibt einen „Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit" von Substanzen in leicht flüchtigen Flüssigkeiten, wie Aether, Chloroform u. s. w. oder von solchen Stoffen, die sehr hygroskopisch sind. Der Apparat ist eine Modification des von V. Meyer in den Berichten (VIII, 998) angegebenen.

Hr. A. Gawalowski hat Scheibler's Calcimeter etwas modificirt und gleichzeitig zum Gebrauch als Azotometer eingerichtet.

Im Correspondenzblatt des Vereins analytischer Chemiker (No. 6—10) giebt H. Precht an, dass die von Cornet vorgeschlagene Methode zur volumetrischen Bestimmung des Kaliums durch Fällen als unterschwefligsaures Wismuthkalium keine brauchbaren Resultate liefere.

Hr. A. Stromeyer theilt mit, dass man bei der Untersuchung des rohen holzessigsauren Kalks auf seinen Gehalt an Calciumacetat nicht, wie es häufig geschieht, die Menge des Kalks, sondern der Essigsäure (Destillation nach Zusatz von Phosphorsäure) bestimmen müsse, weil bei der Kalkbestimmungsmethode ein um 4—5 pCt. höherer Werth gefunden wird.

Hr. G. Wolfram beschreibt ausführlich ein Verfahren „zur quantitativen Bestimmung des Theobromins im Cacao und in der Chocolade.“ Die zum Brei zerriebene und mit kochendem Wasser behandelte Masse wird mit ammoniakalischem Bleiessig, das Filtrat mit Natronlauge versetzt und zur Entfernung des Ammoniaks stark eingedampft (auf $\frac{1}{15}$ des Volumens), dann mit Schwefelsäure angesäuert, filtrirt und mit einem grossen Ueberschuss von phosphorwolframsaurem Natron gefällt. Der mit 6—8 procentiger Schwefelsäure ausgewaschene Niederschlag wird mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction behandelt, der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure neutralisirt und ein Ueberschuss der letzteren mit Bariumcarbonat fortgeschafft. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand gewogen. Da jedoch derselbe stets etwas Baryt noch enthält, so wird er geglüht und die Asche abgezogen.

Hr. Aubry schlägt vor, die Salicylsäure im Biere und ähnlichen dunklen Flüssigkeiten so nachzuweisen, dass man die betreffende Flüssigkeit der Dialyse unterwirft und das wenn nöthig eingedampfte Dialyseat mit Eisenchlorid prüft.

Im „Journal für praktische Chemie“ (Heft 5—7) beschreibt Hr. H. Ost ausführlich seine Untersuchungen über die Pyromekonsäure (vgl. Ber. XII, 273). Die freie Säure siedet constant bei ca. 225°, eine Dampfdichtebestimmung derselben im Anilindampf misslang, weil die Säure zu langsam verdampfte und sich theilweise zersetzte. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, $C_5H_3O_3M$ und $C_5H_3O_3M + C_5H_4O_3$, von denen die letzteren als dipyromekonsaure Salze bezeichnet werden. Beide Reihen von Salzen reagiren alkalisch, sind sehr unbeständig, zersetzen sich beim Kochen mit Wasser, färben sich am Licht und beim Erwärmen auf 100° und verpuffen schwach bei stärkerer Hitze. Durch geringen Ueberschuss von Base wird die Pyromekonsäure rasch zerstört, indem sich reichlich Ameisensäure bildet.

Von Salzen wurden analysirt das Kaliumsalz, $C_5H_3O_3K$, (lange Nadeln), das Natriumsalz, $C_5H_3O_3Na + C_5H_4O_3$, die Bariumsalze, $(C_5H_3O_3)_2Ba + 3H_2O$ (seidenglänzende, ziemlich lösliche Nadelbüschel) und $(C_5H_3O_3)_2Ba + 2C_5H_4O_3$ (kleine, gelbliche Prismen) und die Kalksalze, $(C_5H_3O_3)_2Ca$ + aq. (lange, farblose Nadeln) und $C_5H_3O_3)_2Ca + 2C_5H_4O_3$ (kleine, farblose Prismen). Die Acetylverbindung, aus der Säure mittelst Chloracetyl dargestellt, bildet

farblose, leicht lösliche, bei 91° schmelzende Prismen. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Säure entsteht die Salzsäureverbindung der Pyromekonsäure $C_5H_4O_3 . HCl$, durch Schwefelsäure die Verbindung $2C_5H_4O_3 . H_2SO_4$, beide durch Wasser sofort in ihre Bestandtheile zerfallend. Auf Zusatz von Salpetersäure zu einer eisessigsauren Lösung der Pyromekonsäure entsteht in heftiger Reaction Nitropyromekonsäure $C_5H_3(NO_2)O_3$, welche hellgelbe Prismen bildet, in kaltem Wasser sehr schwer mit intensiv gelber Farbe löslich ist, durch kochendes Wasser unter lebhafter Gasentwickelung zersetzt wird und ebenso in Weingeist schwer löslich ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu verpuffen. Ihre wässerige Lösung färbt Eisenchlorid blutroth. Sie bildet leicht Salze, wird aber durch überschüssige Base schon in der Kälte rasch zersetzt. Das Natronsalz, $C_5H_2(NO_2)O_3Na$, bildet goldgelbe Blättchen, das Baryt- und das Kalksalz sind krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz, $C_5H_2(NO_2)O_3Ag$, bildet orangegelbe, in kaltem Wasser unlösliche Krystallwärzchen. Aus dem Silbersalz konnte mittelst Jodäthyl der Aethyläther nicht dargestellt werden.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Nitromekonsäure zur Amidomekonsäure reducirt, deren Chlorhydrat $C_5H_3(NH_2)O_3 . HCl + H_2O$ in grossen, leicht löslichen rhombischen Säulen krystallisirt. Die freie Amidosäure, $C_5H_3(NH_2)O_3$, bildet farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln, reducirt Silbernitrat schon in der Kälte und giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die durch mehr Eisenchlorid in grün, schlieslich in blutroth übergeht.

Nitrosodipyromekonsäure entsteht als citronengelber Niederschlag beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Pyromekonsäure. Ueberschüssige salpetrige Säure erzeugt Nitropyromekonsäure. Die Nitrosoverbindung ist sehr unbeständig, nimmt schnell den Geruch nach Blausäure an und färbt sich am Licht dunkler, durch Wasser und Weingeist wird sie zunächst in Pyromekonsäure und Nitrosopyromekonsäure zerlegt, nach längerer Zeit bildet sich aber neben anderen Produkten eine wasserstoffreichere Doppelverbindung $C_5H_5NO_4 + C_5H_4O_3$, welche besser durch reducirende Mittel wie schweflige Säure entsteht. Dieselbe bildet in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche monosymmetrische Tafeln und spaltet sich beim Kochen mit Chloroform in sich lösende Pyromekonsäure und ungelöst bleibende $C_5H_5NO_4$, welche Hr. Ost Oxypyromekazonsäure nennt. Sie krystallisirt entweder wasserfrei in farblosen Nadeln, oder mit Wasser in kurzen, dicken Prismen, ist leicht in heissem Wasser und Weingeist, nicht in Aether und Chloroform löslich. Sie ist eine einbasische Säure, wird durch überschüssige Basen leicht zersetzt und erzeugt mit denselben bei Luftzutritt blaue unbeständige Niederschläge. Sie wirkt stark reducirend und ist keine Nitrosover-

bindung. Von Salzen sind dargestellt worden, das saure Natronsalz $C_5H_4NO_4Na + C_5H_5NO_4$, das Kalisalz, das neutrale Baryt- und Kalksalz $(C_5H_4NO_4)_2Ca$ und das schön krystallisirende saure Thalliumsalz. Die Säure giebt mit concentrirter Salzsäure die in harten Krusten sich ausscheidende Verbindung $C_5H_5NO_4 . HCl$. Durch langes Erwärmen mit Zinn und Salzsäure wird sie zu Pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3$ reducirt, die isomer mit Amidopyromekonsäure ist, in glimmerartigen, rechtwinkligen Blättchen krystallisirt, schwer in Wasser, sehr wenig in Weingeist und nicht in Aether löslich ist, Silberlösung sofort reducirt und mit Eisenchlorid eine intensiv indigoblaue Färbung giebt. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert. Sie ist leicht in Alkalien löslich, wird aber dann äusserst leicht an der Luft oxydirt. Auch mit Säuren vereinigt sie sich zu krystallisirenden Verbindungen. Das Chlorhydrat $C_5H_5NO_3 . HCl + H_2O$ scheidet sich aus heisser Salzsäure in kleinen Nadeln aus, die durch Wasser sofort in ihre Bestandtheile zersetzt werden.

---

278. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Karl Lieber in Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung von Soda, Potasche und Thonerde. (D. P. No. 9610 v. 26. November 1878.) Chlorkalium oder Chlornatrium wird mit Kieserit (im Verhältniss von 2 KCl zu $MgSO_4$) gemischt und der Mischung so viel Bauxit, Thoneisenstein oder dergl. zugesetzt, dass die darin enthaltene Thonerde mit dem entstandenen Alkalisulfat sich gerade umsetzen kann. Die Mischung wird mit Wasser zu einem Teig angemacht, und aus diesem werden mittelst einer Ziegelpresse gleichmässige Stücke geformt. Diese werden getrocknet und in einem mit Gasfeuerung eingerichteten Schachtofen zur hellen Rothgluth erhitzt, während in den Generator Wasserdampf eingeführt wird. Es entwickelt sich zunächst unter Bildung von Alkalisulfat Salzsäure, die in bekannter Weise condensirt wird. Im weiteren Stadium wirkt die Thonerde auf das Sulfat und es entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure Alkalialuminat. Die geglühte Masse wird mit Wasser ausgelaugt und aus der Lösung mittelst Kohlensäure unter Bildung von Alkalicarbonat Thonerde gefällt.

Anstatt Salzsäure kann Chlor gewonnen werden, wenn die getrocknete Masse, ehe sie der Rothgluth ausgesetzt wird, in Retorten bei 900° einem schwachen Luftstrom ausgesetzt wird.

E. W. Parnell und James Simpson in Liverpool. Verbesserungen in der Fabrikation der kaustischen Alkalien. (Engl. P. No. 2203 v. 1. Juni 1878.) — Die Verbesserungen beziehen sich auf das Parnell'sche Patent No. 4144 v. 7. Nov. 1867 (vgl. diese Be-

richte XI, 1849) und bestehen 1) in der Benutzung der in einer fertigen Charge enthaltenen Wärme zur Vorwärmung einer neuen Mischung von Alkalicarbonat und Kalk. 2) Wenn die Flüssigkeit nicht die Dichtigkeit besitzt, welche eine Rückbildung von Alkalicarbonat ausschliesst, so wird die Aetzlauge von dem kohlensauren Kalk abfiltrirt. 3) Die mechanischen Vorrichtungen, um das Gemisch von Kalkmilch und Soda in die geschlossenen Gefässe zu drücken, sind verbessert. 4) Das Rührwerk innerhalb der Gefässe ist wirksamer gemacht. 5) Wenn der Aetzkalk innerhalb der Reactionsgefässe sich in Körben befindet, so münden die Dampfröhren in diese Körbe, so dass der Kalk direct vom Dampf getroffen und bewegt wird.

Will. Genteles in St. Helens hat ein Engl. P. (No. 2224 v. 3. Juni 1878) auf die Darstellung von Salmiak enthalten, nach dessen Inhalt die Destillationsproducte von Gaswasser — kohlensaures Ammoniak — in eine Lösung von Chlorcalcium geleitet werden.

C. W. Heaton in Lessness Heath reinigt Gas von Schwefelverbindungen und Ammoniak, indem er dasselbe mit Gaswasserstaub wäscht. Der Gaswasserbehälter steht durch mehrere Röhren mit dem Condensirraum, welchen das zu reinigende Gas passirt, in Verbindung, Kurz vor den Mündungen dieser Röhren ragen die Enden anderer Röhren in dieselben hinein. Durch letztere wird nach Art des Injectors. unter hohem Druck befindliches Gas gepresst, infolge dessen das Wasser im Innern des Condensators zerstäubt wird. (Engl. P. No. 2231 v. 4. Juni 1878.)

G. J. Meurlin in Stockholm. Selbstthätiger Gasregulator. (D. P. No. 4703 v. 27. August 1878.) Zwischen Gasrohr und Brenner ist in einem Cylinderrohr eine Scheibe mit centraler Oeffnung angebracht. Unter dieser Scheibe befindet sich ein Hohlkegel, der je nach dem Gasdrucke nach oben geführt wird und die Oeffnung mehr oder weniger verschliesst. Aber selbst wenn diese durch einen heftigen Druck ganz verschlossen wird, strömt durch ein in der Spitze des Konus befindliches Loch genügend Gas, um das Verlöschen der Flamme zu verhüten.

Jul. Wil. Eichler und H. Hartig in Stuttgart. Gasdruckregulator. (D. P. No. 9492 v. 6. Nov. 1878.) Das Gas strömt in einen Gummiballon, dessen untere Hälfte von feinen Löchern durchbohrt ist und der sich in einem Glascylinder befindet. Bei zu starken Druck legt sich der Ballon an die Cylinderwand und verringert dadurch den Gasstrom.

Louis Morff in Berlin. Methode zum gleichzeitigen Entzünden oder Löschen von Gaslaternen durch selbstentzündliches Phosphorwasserstoff- oder Wasserstoff-Gas (D. P. No. 4473 v. 23. Juli 1878). In der Gasfabrik wird in einem kleinen Gasometer Phosphorwasserstoff

oder Wasserstoff aufbewahrt und mittelst schmiedeeiserner Röhren jeder Laterne zugeführt.

Das Gas gelangt in eine mit starkem Seidennetz umgebene kleine Gummiblase, die unten befestigt und oben mit einem beweglichen Gewicht gasdicht verbunden ist. Auf diesem Gewicht sitzt ein Ventil aus sehr weichem Gummi. Schon bei geringem Drucke in der Röhre dehnt sich die Gummiblase aus und hebt das Gewicht mit dem Gummiventil; letzteres verschliesst die Ausströmungsöffnungen sowohl des Wasserstoff- als auch des Leuchtgases. Sollen die Laternen entzündet werden, so verringert man den Druck des Gases in der Wasserstoffröhre; alsdann sinkt das Gewicht und das Gummiventil, so dass jetzt Leuchtgas um die Gummiblase herum ausströmen kann, zugleich kann jetzt aber auch das andere Gas entweichen und das Leuchtgas entzünden. Wird Wasserstoffgas verwendet, so muss dieses erst durch ein oben am Ventil befestigtes, dünnes Kupferröhrchen, welches Platinschwamm trägt, gehen; indem es über den letzteren streicht, entzündet es sich und zugleich das Leuchtgas. Das Entweichen des zündenden Gases dauert so lange, bis ein an dem Gewicht befestigtes Gummiventil die Oeffnung verschliesst. Sollen die Laternen gelöscht werden, so vergrössert man den Druck in der Wasserstoffröhre, das Gewicht springt in die Höhe und das Gummiventil schliesst wieder beide Oeffnungen u. s. f. Das Gasquantum, welches zur Entzündung der Laternen erforderlich ist, ist sehr gering.

W. Klinkerfues in Göttingen. Apparat zum Anzünden und Löschen von Gaslaternen ohne Rücksicht auf Anzahl und Druckhöhe (D. P. No. 4390 v. 2. Juli 1878). Eine eigenthümliche Vorrichtung, der Gasdruck-Unterscheider, Distinctor, bewirkt, dass eine kleine Hülfsflamme nur bei plötzlichem, nicht bei allmälig steigendem Drucke gross werden kann, weshalb die Functionirung auch unabhängig ist von dem jeweilig vorhandenen Druck (falls nur derselbe einer Steigerung noch fähig ist).

Diese Hülfsflamme entwickelt in einem kleinen, stark gebauten Gefässe Dämpfe von Flüssigkeiten mit passendem Siedepunkte, die nicht entweichen können. Durch diese Wärmewirkung wird ein cylindrischer Kolben gehoben. Letzterer dreht bei dieser Bewegung ein Revolverschloss, so dem Gase der Hauptflamme den Weg ins Freie verschaffend, wo es dann durch die Hülfsflamme gleich entzündet wird. Die Hülfsflamme sinkt darauf zu einem Minimum herab, die Flüssigkeit erkaltet und der Kolben geht unter Gegendruck herunter. Durch plötzliche Druckerhöhung erfolgt auch später das Auslöschen der Hauptflamme, da dann bei der Drehung des Revolverstücks eine blinde oder blindgemachte Durchbohrung vortritt.

Der Distinctor hat folgende Einrichtung. Das Gasrohr theilt sich in einem cylindrischen Gefässe in zwei Theile, von denen der eine

die Haupt-, der andere die Hülfsflamme speist. Vorher indess führt das letztere Zweigrohr nach einem kleinen, trommelartigen Raum, dessen Metallwand durch eine gefaltete, lederne Membran geschlossen wird. Das Rohr der Hauptflamme schickt einen Seitenarm auf die andere Seite der Membran. Bei langsamen Druckänderungen ist der Druck auf beiden Seiten der Membran gleich. Bei plötzlicher Drucksteigerung aber hebt sich die Membran und damit ein Kegelventil, weil der Druck unterhalb der Membran grösser ist, als oberhalb. Dadurch wird der Gaszufluss nach der Hülfsflamme vermehrt, die Oeffnung des Hauptrohrs wird infolge der Dampfentwickelung geöffnet, bezw. geschlossen und die Hülfsflamme ist zugleich so lang, dass sie das aus dem offenen Hauptrohre strömende Gas zu entzünden vermag.

Das Dampfgefäss, welches durch die Hebung des Kolbens die Drehung des Revolvers bewirkt, ist mit Glycerin und darauf liegenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllt und so eingerichtet, dass infolge eines Ansatzes am oberen Theile die Kohlenwasserstoffe über der Hülfsflamme liegen.

Um Mineralwasser auf kaltem Wege zu entgasen, was jetzt immer wie bei dem Rakoczybrunnen in Kissingen durch Anwendung von Wärme geschieht, giebt Otto Braun in Berlin eine Methode an, nach welcher mit Hülfe einer Luftpumpe dem Wasser die Gase ganz oder theilweis entzogen werden. (D. P. No. 9688 v. 17. August 1878.)

Elizabeth Jane Corbett, Arzt in San Francisco, giebt in ihrem Engl. P. 2213 v. 3. Juni 1878 eine Methode an, um die schädlichen Gase, die sich in den Abzugscanälen der Städte entwickeln, zu entfernen und zu zerstören. Aus diesen werden Röhren in die Pfosten der nächstliegenden Gaslaternen geleitet, so dass dieselben unmittelbar neben den Brennern endigen. Während des Tages sind diese Röhren durch Hähne geschlossen. Sobald das Gas aber angezündet wird, werden diese geöffnet und die Flamme wirkt nicht allein ventilirend, sondern verbrennt auch die aufgesogenen Gase.

J. F. Holtz in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer pulverigen oder festen Masse (genannt Phenolith) um die Phenole des Theers (Carbolsäuren und die Kreosote d. i. die homologen und verwandten Körper des Steinkohlen-, Braunkohlen- oder Buchenholz-Theers) transportfähiger und für die Anwendung zu technischen Zwecken geeigneter und ungefährlicher zu machen. (D. P. 5193 v. 28. Juni 1878). Die genannten Körper werden in bestimmten Gewichtsverhältnissen mit Infusorienerde oder Cellulose, oder Korkabfällen und ähnlichen Körpern vermischt. Infusorienerde, welche ca. die Hälfte des Gemisches und darüber an Carbolsäure aufnimmt, ist für die meisten Zwecke das geeignetste Mittel. Als Vorzüge der Massen werden hervorgehoben: Die Phenolithe enthalten stets eine bestimmte

Menge wirksamer Carbolsäure; sie sind transportabel, weil man bei ihrer Versendung nicht auf Glasgefässe angewiesen ist. Sie sind gefahrloser, als die flüchtige Carbolsäure und bequemer in der Anwendung, weil die Mischung der Carbolsäure u. s. w. mit andern Pulvern erleichtert ist und sich übrigens durch irgend ein Lösungsmittel die gesammte Carbolsäure unmittelbar vor ihrer Verwendung von dem Bindemittel leicht und vollständig trennen lässt.

Joh. Schumacher in Röm. Posel überträgt colorirte Photographien auf Leinwand, Blech, Holz u. s. w. in folgender Weise. Er photographirt auf Kreide-Papier, das einen Ueberzug von Gelatine und darüber einen solchen von Silbercollodium hat. Die fertige Photographie wird dann mit Oelfarben nur skizzenhaft colorirt, da die feineren Schattirungen durch die Photographie hervorgerufen werden. Nach dem Trocknen der Farben wird das Bild mit Firniss überzogen und mittelst eines aus Casein und Kalk bestehenden Klebstoffs auf Leinwand u. s. w. aufgeklebt. Schliesslich wird das Kreidepapier mit lauwarmem Wasser abgewaschen und das jetzt sichtbar gewordene Bild mit Lack überzogen.

Um die Gefährlichkeit von Nitroglycerinpulvern zu mindern, mischt die Dynamit-Actien-Gesellschaft in Hamburg nach der Erfindung A. Nobel's denselben schwach nitrirte Baumwolle zu. Beim Erwärmen bis auf 70° löst flüssiges Nitroglycerin bis zu 10 pCt. Nitrocellulose auf und bildet dann nach dem Erkalten eine gelatinöse Masse. Zur Herabsetzung der Explosibilität dieser „Sprenggelatine" kann Methylalkohol, Campher, Aceton u. a. zugesetzt werden. Ein Zusatz von Salpeter macht die Verbrennung der Explosionsproducte vollkommen. Durch Hinzufügen von Minenpulver wird die brisante Wirkung des Sprengstoffs in eine mehr nachwirkende verwandelt. Durch derartige Zusätze lassen sich viele verschiedene Sprengstoffe herstellen, deren Wirkung, wie auch Gefahrlosigkeit die der früheren Nitroglycerinpulver übertreffen. (D. P. No. 4829, v. 28. Februar 1878.)

E. Heintzemann in Bad Schwalbach. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure, sowie zu Regeneration der letzteren. (D. P. No. 4570, v. 28. Juni 1878.) Man oxydirt das Anthracen mit Kaliumbichromat und Salzsäure in üblicher Weise, presst das erhaltene Rohchinon ab, bringt die Chromchlorid enthaltende Lauge in einen passenden Bottich, setzt auf 1 Aequivalent Bichromat 3 Aequivalente Manganhyperoxyd (am besten in Form des Braunsteinschlammes, wie er nach dem Weldon'schen Regenerationsverfahren erhalten wird) hinzu und erwärmt unter Umrühren. Es bildet sich dann leicht Chromsäure nach der Gleichung:

$$Cr_2Cl_6 + 3 MnO_2 = 2 CrO_3 + 3 MnCl_2.$$

Da der künstliche Braunstein noch Manganoxydul und ausserdem Kalkhydrat enthält, so fällt ein Theil der Chromsäure an Mangan gebunden nieder. Niederschlag und Lösung werden direct unter allmäligem Zusatz von Salzsäure zur Oxydation einer neuen Menge Anthracen benutzt. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält, wenn man nur soviel Kalkmilch zusetzte, bis die Lösung farblos wurde und neutrale Reaction annahm, alles Mangan, welches nicht von der gebildeten Chromsäure zur Bildung von chromsaurem Mangan gebunden wurde. Diese Lösung wird mit Kalkmilch vollständig ausgefällt und das niedergefallene Manganoxydul nach dem Verfahren von Weldon durch Einblasen von Luft wieder in künstlichen Braunstein verwandelt. Während das Anthracen mit dem chromsauren Mangan oxydirt wird, erfolgt auch die Regeneration des Braunsteins, so dass der letztere dann gleich wieder zur Oxydation von Chromchlorid verwendet werden kann.

Das Verfahren lässt sich auch in der Weise abändern, dass man bei der ersten Oxydation des Anthracens unter allmäligem Zusatz von Salzsäure gleichzeitig chromsaures Kali und Braunstein anwendet. Hierbei wird zuerst das chromsaure Kali reducirt und dann das entstandene Chromchlorid sofort wieder durch den vorhandenen Braunstein zu Chromsäure oxydirt, so dass eine fortwährende Bildung und Reduction von Chromsäure erfolgt und auf diese Weise die Chromsäure continuirlich den Sauerstoff des Braunsteins auf das vorhandene Anthracen überträgt. Hierbei ist nur eine verhältnissmässig geringe Menge chromsauren Kalis nöthig, aber eine gleiche Menge Manganhyperoxyd, wie bei dem zuerst beschriebenen Verfahren. Nach vollständiger Reduction des angewendeten Braunsteins und chromsauren Kalis wird dann mit Kalkmilch gefällt und das niedergefallene Manganoxydul wie vorher durch Luftdurchblasen oxydirt. Nach dem Absetzen des künstlichen Braunsteins und Abziehen der über demselben stehenden Chlorcalciumlösung wird dann der ganze Niederschlag in den Oxydationsbottich gepumpt, und unter allmäligem Zufluss von Salzsäure beginnt die Oxydation einer neuen Menge von Anthracen. In dieser Weise wird sowohl Chromsäure als auch Braunstein stets regenerirt und in den Kreislauf der Fabrikation zurückgeführt.

E. Schrader u. O. Dumcke in Königsberg benutzen — wie dies auch schon früher geschehen — ozonisirte Luft zum Bleichen von Harzlacken und Leinöl. (D. P. No. 4706, vom 7. September 1879.) Die zu bleichenden Lacke, Lösungen von Bernsteincolophonium, Copal und andern Harzen in Terpentinöl oder auch reines, frisches Leinöl, werden in flachen Kästen mit Luft in Berührung gebracht, die mit Ozon möglichst reich beladen ist. Auf diese Weise bleicht man ganz dunkle Lacke in wenigen Tagen.

Terpentinöl und Leinöl nehmen dabei soviel Sauerstoff auf, dass sie nachher bei der freien Berührung mit Luft in kurzer Zeit verharzen. Es dient auf diese Weise Ozon als Siccativ und gestattet auch, dass so behandelte, flüchtige Terpentinöllacke als fette benutzt werden können.

F. A. Jean Baptiste, Graf von Saintignon in Longwy. Pyrometer. (Engl. P. No. 2409, v. 17. Juni 1878.) Durch eine der zu messenden Temperatur ausgesetzte, gebogene Röhre von Porcellan oder einem andern feuerfesten Material fliesst Wasser oder eine andere Flüssigkeit in solcher Menge und mit solcher Geschwindigkeit, dass dieselbe nicht bis zum Sieden erhitzt werden kann. Die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit, multiplicirt mit einer constanten Zahl, die von der Natur der Flüssigkeit und der in einer gegebenen Zeit die Röhre passirenden Menge abhängt, ergiebt den Wärmegrad des Ofens. Das Wasser fliesst aus einem in bekannter Höhe angebrachten Behälter durch einen mit einem Sieb versehenen Hahn zunächst in eine Kammer, welche die Kugel eines Thermometers umgiebt, alsdann in den untern Zweig der gebogenen Porcellanröhre, welche in den Ofen reicht. Durch den oberen Zweig zurücktretend umspült es die Kugel eines neben dem erstern aufgestellten Thermometers und gelangt dann in den Abfluss, der aus einem graduirten oben offenen unten mit einem Hahn versehenen Glascylinder besteht und sich in der Nähe des Zuflusshahnes befindet. Durch Drehung des letztern regulirt man Zufluss so, dass das Niveau in dem offenen Cylinder gleich und damit die Geschwindigkeit des Wasserstromes dieselbe bleibt. Das Wasser fliesst in einen graduirten Behälter, so dass die in einer bestimmten Zeit einströmende Menge Wasser festgestellt werden kann. Dem Instrument wird zweckmässig noch eine verschiebbare Scala beigefügt, auf der die zu messende Temperatur direct abgelesen werden kann, und dieser Nullpunkt mit dem von dem Kaltwasserthermometer angegebenen Temperaturgrad correspondiren muss. Bei dem Apparat des Erfinders entspricht eine Differenz von 1° zwischen beiden Thermometern einer Temperatur von 33° in dem Ofen.

Berichtigung.

Die Anmerkung 1, Seite 948 in No. 8 muss lauten: „Auch bin ich mir bewusst, dass die Annahme des Tropids, nicht aber die Bildung der Atropasäure mit der obigen Formel für Tropasäure im Einklang steht".

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juni 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 9. Juni 1879.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst den als Gast anwesenden Hrn. Prof. Joy aus New-York.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. K. Hidegh, Budapest, Fabrikgasse 36;

Dr. Rud. Weiss, Fabrikdirector, Bauerwitz (Schlesien);

O. de Fontaines, Paris, 34 rue de la Montagne St. Geneviève;

Arthur Calm, stud. chem., Zürich, Oberstrass 142;

E. Bamberger, Berlin, W., Dorotheenstr. 78/79;

Dr. Beutnagel, Berlin S.O., Kahlbaum's chem. Fabrik;

Stanislaus Schubert, Assistent, Karl Kariof, Stipendist, August Wenzliczka, stud. chem., } Brünn, Techn. Hochschule, Laborat. für allg. Chemie;

Franz Czermak, Secretär des naturforschenden Vereins, Brünn.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

G. F. Bihn, Director der Greenwich Chemical Works (durch E. Iblée und K. F. Stahl);

Joh. Walter, Genf, Univ.-Laborat. (durch C. Graebe und A. Bungener);

F. Rübel, E. Frank, } Elberfeld, p. Adr.: Frdr. Bayer und Co. (durch G. Auerbach und F. Sintenis);

Bruno Freitag, Oscar Neubert, Richard Richter, Aug. Schaffenberg, } stud. chem., Leipig, Chem. Univ.-Laborat. (durch H. Ost und E. v. Meyer);

Jakob v. Salis, cand. chem., Mühlhausen i. E., Ecole supérieure de Chimie (durch O. Billeter und H. Schmid);
Dr. Paul Radenhausen, Assist. am Univ.-Laborat. Bern (durch V. Schwarzenberg und N. Gerber);
David A. Mac Houl, stud. chem., p. Adr.: H. Lange, Lottumstr. 17, I; Otto Kromberg, stud. chem., Barmen, Albertstr. 19 (durch C. Liebermann und O. Hörmann);
Robert Zimmermann, Fluntern-Zürich, Zürichbergstr. 28 (durch W. Michler und Carl Meyer).
C. A. Rüggeberg, Netzeim a. Ruhr; Aug. Fuchs, Crefeld (durch A. W. Hofmann und G. Krell).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Bodewig, C. Krystallographisch-optische Untersuchungen organischer Körper. II. Reihe. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Albrecht, Max. Die Prüfung der Schmieröle. Sep. Abdr. Riga, Moscau und Odessa 1879. (Vom Verf.)
Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. III. Jahrg. Heft 5. (Von Herrn Nevole.)
Wiadomości Farmaceutyczne. 1879. No. 5.
Obach, Eugen. Hilfstabellen für Messungen elektrischer Leitungswiderstände vermittelst der Kirchhoff-Wheatstone'schen Drathcombination. München 1879. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
A. Pinner.	A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

279. H. Weidel und M. v. Schmidt: Ueber die Bildung der Cinchomeronsäure aus Chinin und deren Identität mit Pyridindicarbonsäure.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien; vorgelegt am 23. Mai 1879.]
(Eingegangen am 3. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da Cinchonin und Cinchonidin bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselben Zersetzungsprodukte liefern, wie der Eine von uns seinerzeit gezeigt hat, so glaubten wir diese Untersuchung auch auf das Chinin ausdehnen zu müssen um zu constatiren, ob sich letzteres in derselben oder in einer von den beiden anderen Alkaloiden verschiedenen Weise verhält.

In der That verläuft die Reaction, wie wir gleich vorausschicken wollen, etwas anders, da statt der vielen Säuren, welche beim Cinchonin gebildet werden, hier nur eine entsteht.

Wir haben vollkommen reines, aus schwefelsaurem Chinin durch Fällen mit Ammoniak, Ausschütteln mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel dargestelltes Chinin [1]) verwendet.

Die Base wurde in Salpetersäure gelöst und mit der 25—30 fachen Menge Säure so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Ammoniak nicht mehr gefällt wurde. Um diesen Punkt zu erreichen, muss man die Flüssigkeit 2—3 Tage lang unter steter Erneuerung der verdampften Säure im Sieden erhalten.

Die Einwirkung der Salpetersäure ist anfangs ziemlich heftig, mässigt sich aber bald und erreicht nur sehr langsam und unter ganz mässiger Entwickelung rother Dämpfe ihr Ende. Ist so alles Chinin oxydirt, so destillirt man den Ueberschuss der Säure ab und verjagt den letzten Rest derselben in einer Schale auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein honiggelber, dünner Syrup, der nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt ist. Tritt keine Vermehrung der Krystalle mehr ein, so saugt man mittelst der Pumpe die Mutterlauge (a) von den Krystallen (b) ab.

Die Mutterlauge erhitzt man wieder mit Salpetersäure, verfährt wie vorhin angegeben und gewinnt so neue Mengen der Krystalle (b). Das Oxydiren der jedesmaligen Mutterlaugen lässt sich so lange fortsetzen, bis Alles in die Krystalle (b) umgewandelt worden ist.

Die vereinigten gleichartigen, krystallinischen Ausscheidungen (b) sind schon nach dem Absaugen nahezu farblos und sehen auch unter dem Mikroskop vollkommen homogen aus. Man kann sich leicht überzeugen, dass neben ganz geringen Spuren von Oxalsäure nur eine stickstoffhaltige Säure vorliegt, welche man aus diesen Rohkrystallisationen auf folgende Art darstellt.

Die Ausscheidungen (b) werden in sehr viel Wasser aufgenommen (die Lösung tritt erst in der Kochhitze und da nur allmälig ein) und die erhaltene Lösung mit chemisch reinem, kohlensauren Kalk genau neutralisirt. Die vom überschüssigen kohlensauren Kalk und dem ausgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung des Kalksalzes wird nach dem Concentriren, wobei sich meist schon Krystalle desselben abscheiden, mit Salpetersäure versetzt und längere Zeit sich selbst überlassen. Nach 2—3 Tagen ist fast die ganze Säure als ein schwach gelb gefärbtes Haufwerk von nadelförmigen Krystallen abgeschieden. Letztere sammelt man auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser gut aus. Aus dem Filtrate lassen sich noch kleine Mengen durch Concentriren und Stehenlassen gewinnen.

[1]) Die Analyse ergab:

	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C	74.07	73.86
H	7.41	7.58.

Um die Krystalle farblos und völlig rein zu erhalten, löst man sie nochmals in Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt (Wasser allein würde zu einem grossen Verlust an Substanz Veranlassung geben) und kocht durch einige Zeit mit Thierkohle. Aus dem entfärbten Filtrate scheidet sich beim Concentriren die Säure in Form von zarten, weissen, prismatischen Nadeln aus, die salpetersäurehaltige Mutterlauge enthält noch einen geringen Rest davon.

Die Ausbeute an dieser Säure ist eine gute zu nennen, denn wir erhielten 28 pCt. reiner Säure vom angewandten Chinin.

Die Säure ist, einmal krystallisirt, nur sehr schwierig in siedendem Wasser löslich. Sie enthält kein Krystallwasser und liefert, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

In 100 Theilen:

C	49.71	50.16	—	—
H	3.09	3.10	—	—
N	—	—	8.38	8.85.

Die Säure schmilzt bei 249—251° unter theilweiser Zersetzung und bräunt sich schon vorher. Sie wurde an ihren weiteren Eigenschaften sowie an dem angegebenen Schmelzpunkt als identisch mit der von Einem von uns aus Cinchonin erhaltenen Cinchomeronsäure [1]) erkannt, für welche Säure die Formel $C_{11}H_8N_2O_6$ seinerzeit aufgestellt wurde. Diese Formel verlangt Zahlen, die im Wesentlichen mit den oben angeführten übereinstimmen, nur im Stickstoffgehalt ist eine erhebliche Differenz ersichtlich.

	$C_{11}H_8N_2O_6$	Gefunden im Mittel
C	50.00	49.94
H	3.03	3.10
N	10.60	8.67.

Die Säure von der Formel C_{11} wurde in der citirten Abhandlung als dreibasisch bezeichnet.

Wir haben uns zunächst bemüht, die drei möglichen Reihen von Salzen herzustellen. Es gelang uns jedoch nur zwei derselben zu erhalten, so dass wir annehmen müssen, die aus Chinin gebildete Säure sei überhaupt nur eine zweibasische, von welchem Gesichtspunkte ausgehend man aus den gefundenen Zahlen die Formel $C_7H_5NO_4$ berechnen kann, mit welcher alle späterhin zu beschreibenden Eigenschaften der Säure vollkommen im Einklang stehen.

	$C_7H_5NO_4$
C	50.29
H	2.99
N	8.38.

Diese Formel wurde bestätigt gefunden durch folgende Salze.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 178, 96.

Saures Natronsalz.

Zur Darstellung desselben wurden je 2 g der freien Säure genau abgewogen. Die eine Partie wurde in kochendem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt und hierauf die zweite Hälfte der Säure hinzugefügt. Nach längerem Kochen wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich das saure Natronsalz krystallinisch abschied. Die Krystalle wurden durch Absaugen von der anhaftenden Mutterlauge befreit, hierauf wiederholt aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten sie auf diese Weise nahezu farblos, in kleinen, anscheinend prismatischen Krystallen, die aus der Mutterlauge genommen, rasch opak wurden. In Wasser lösen sie sich sehr leicht, in Alkohol nur schwierig. Das lufttrockne Salz ist wasserfrei und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

In 100 Theilen:

		$C_7H_4NaNO_4$
C	44.16	44.44
H	2.32	2.12
N	7.59	7.47
Na	12.10	12.16.

Neutrales Natronsalz.

Durch genaues Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron und Eindampfen der gewonnenen Lösung dargestellt. Es bildet kleine, glänzende Krystalle, die sich in Wasser und auch in Alkohol ziemlich leicht lösen und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die sie bei 110° verlieren. Die Natronbestimmung ergab einen Natriumgehalt von 21.91 pCt., die Formel $C_7 H_3 Na_2 N O_4$ verlangt 21.80 pCt.

Neutrales Kalksalz.

Darstellung und Eigenschaften dieses Salzes sind schon in der Abhandlung über das Cinchonin genau angegeben. Bei der Analyse erhielten wir folgende Werthe:

In 100 Theilen:

				$C_7H_3CaNO_4$
C	40.73	—	—	40.97
H	1.59	—	—	1.46
N	—	6.69	—	6.82
Ca	—	—	19.26	19.51.

Das Salz enthält lufttrocken 21.96 pCt. Wasser; aus der Formel $C_7 H_3 Ca N O_4 + 3 H_2 O$ berechnen sich 21.23 pCt.

Durch die Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure sind gleichzeitig entstanden: Cinchoninsäure (Carbochinolinsäure), Chinolsäure, Cinchomeron- und Oxycinchomeronsäure, und schon in der citirten

Abhandlung ist hervorgehoben, dass die Trennung dieser Säuren nur höchst schwierig zu bewerkstelligen ist. In der That hat sich gezeigt, dass die damals erhaltene Cinchomeronsäure verunreinigt war durch Chinolsäure und so erklärt sich wohl der höher gefundene Stickstoffgehalt. Aus dem Chinin hingegen bildet sich, wie erwähnt, nur eine Säure, deren Reinigung leicht gelingt, und darum waren wir in der Lage, trotz der verhältnissmässig geringen Mengen zu absolut reinen Präparaten zu gelangen.

Die nunmehr aufgestellte Formel $C_7H_5NO_4$ entspricht der von Devar dargestellten Pyridendicarbonsäure $C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, welche er aus Picolin erhalten haben will.

Mit der Säure Devar's ist jedoch die Cinchomeronsäure, welchen Namen wir beibehalten wollen, um sie von den andern möglichen Pyridendicarbonsäuren zu unterscheiden, nicht identisch, denn Devar's Säure hat den Schmelzpunkt 241° und giebt mit Eisenvitriollösung eine charakteristische, rothe Färbung.

Dass die Cinchomeronsäure eine Dicarbonsäure des Pyridins ist, hat Skraup [1]) vermuthungsweise ausgesprochen.

Unsere Cinchomeronsäure ist ebensowenig identisch mit der von Ramsay und Dobbie [2]) durch Oxydation mit Kaliumhypermanganat aus dem Chinin dargestellten Säure, $C_7H_5NO_4$, die ebenfalls eine rothe Eisenreaction besitzen soll, als auch mit der von Hoogewerff und van Dorp [3]) aus diesem Alkaloid dargestellten Säure, welche bei 244° schmilzt, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und welche sie als Pyridentricarbonsäure betrachten.

Mit der Auffassung, dass die Cinchomeronsäure nach der Formel $C_7H_5NO_4$ zusammengesetzt ist, steht die Thatsache, dass die Salze dieser Säure, mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, ziemlich glatt Pyridin liefern, wie der Eine von uns nachgewiesen hat, viel besser im Einklang.

Die Cinchomeronsäure liefert, wenn man die wässrige Lösung ihres Natronsalzes mit nascirendem Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, behandelt, eine stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung conform der früheren Formel $C_{11}H_8N_2O_6$ zu $C_{11}H_{14}O_9$ (Cinchonsäure) berechnet wurde.

Aus den gefundenen Zahlen lässt sich jedoch auch eine Formel mit sieben Kohlenstoffen berechnen u. z.

	$C_{11}H_{14}O_9$	$C_7H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$
C	45.51	44.68
H	4.82	4.25

---

1) Diese Berichte XII, 243.

2) Ebendaselbst XI, 324.

3) Ebendaselbst XII, 185.

und es kann daher die Umsetzung der Cinchomeronsäure in die Cinchonsäure ähnlich verlaufen wie der Uebergang der Picolinsäure[1]) in die zugehörige stickstofffreie Säure, wie die folgenden Gleichungen zeigen:

$$\underset{\text{Picolinsäure}}{C_6H_5NO_2} + H_2O + H_4 = NH_3 + C_6H_8O_3,$$

$$\underset{\text{Cinchomeronsäure.}}{C_7H_5NO_4} + H_2O + H_2 = NH_3 + \underset{\text{Cinchonsäure.}}{C_7H_6O_5}$$

Die Cinchonsäure zerfällt beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Kohlensäure und giebt die als Pyrocinchonsäure, $C_{10}H_{10}O_5$, bezeichnete Säure. Dieses Pyroprodukt besitzt so charakteristische Eigenschaften, dass es leicht zu erkennen ist.

Da die Menge des Materials, das uns zur Verfügung stand, nicht allzugross war, wir daher nicht viel Substanz mit der Reinigung derselben verlieren wollten, so stellten wir die Pyrosäure aus dem Rohprodukte sofort dar. Zu diesem Zwecke wurden mehrere Gramm Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, die erhaltene, farblose Lösung wurde mit Salzsäure sauer gemacht, zur Trockene eingedampft, mit Alkohol extrahirt, und die so erhaltene, rohe Cinchonsäure nach dem Verjagen des Alkohols sofort aus kleinen Retörtchen destillirt.

Anfangs ging Alkohol und Wasser, später ein Oel über, welches auf Uhrgläsern aufgefangen, gleich erstarrte. Das Rohdestillat wurde zwischen Fliesspapier gepresst, um schmierige Produkte zu entfernen, und noch mehrmals umdestillirt, endlich aus Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Pyrocinchonsäure besass den Schmelzpunkt von 90° (frühere Angabe 91°), der Siedepunkt derselben liegt zwischen 212—215° (uncorr.). Die aus Wasser umkrystallisirte Säure wurde in der beschriebenen Form (rhombische, perlmutterglänzende Tafeln) erhalten, besitzt einen süssen Geschmack und saure Reaction. Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche mit den früher gefundenen, auf die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ berechneten, vollkommen übereinstimmen.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_{10}O_5$
C	57.08	57.14
H	5.00	4.76.

Da die Säure sich destilliren lässt, versuchten wir eine Molekularbestimmung mit Hülfe der Dampfdichte auszuführen, und wirklich gelingt dies nach der Methode von Goldschmiedt und Ciamician[2]). Wir gelangten so zu der Dampfdichte 4.16, welche mit jener, die sich aus der Formel $C_6H_6O_3$ berechnen lässt, gut übereinstimmt.

	Gefunden	Berechnet
D	4.16	4.35.

[1]) Weidel: Ak. Ber. 1879. Maiheft.

[2]) Diese Berichte X, 641.

Ein Körper von der Formel $C_6H_6O_3$ muss bei der Verbrennung offenbar Zahlen liefern, die mit den für $C_{10}H_{10}O_5$ berechneten absolut zusammenfallen müssen. Es ist sonach die Pyrocinchonsäure nach der Formel $C_6H_6O_3$ zusammengesetzt, wodurch zugleich ein Beweis für die Formel der Cinchon- und auch der Cinchomeronsäure erbracht ist, da die erstere aus der Cinchonsäure offenbar nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Cinchonsäure}}{C_7H_6O_5} = CO_2 + \underset{\text{Pyrocinchonsäure}}{C_6H_6O_3}$$

hervorgegangen ist.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung des Einen von uns wurde gezeigt, dass die Cinchoninsäure, welche vor Kurzem von Koenigs [1]) näher untersucht wurde, bei der Behandlung mit Salpetersäure Chinolsäure ($C_9H_6N_2O_6$) und Cinchomeronsäure liefert. Offenbar muss die Chinolsäure vorher gebildet werden und aus dieser dann erst die Cinchomeronsäure entstehen. In der That hat der Versuch diese Annahme bestätigt.

Erhitzt man Chinolsäure mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre, so scheint lange keine Einwirkung statt zu haben. Erst wenn man das Erhitzen lange bei einer Temperatur von 170° andauern lässt, vollzieht sich die Bildung kleiner Mengen dieser Säure, wobei allerdings der grösste Theil der zum Versuch verwendeten Chinolsäure zerstört wird.

Die gebildete Cinchomeronsäure kann man durch Abdampfen und Umkrystallisiren gewinnen.

Diese Thatsache, dass aus einem Chinolinderivat, als welches die Chinolsäure unbedingt aufzufassen ist, eine Pyridindicarbonsäure gebildet wird, stimmt mit der kürzlich von Hoogewerff und van Dorp [2]) gefundenen überein, welche direct durch Oxydation des Chinolins eine Säure von der Formel $C_7H_5NO_4$ erhalten haben.

Nach dem nun Mitgetheilten verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf das Chinin wesentlich anders als auf Cinchonin und Cinchonidin, denn

Cinchonin und Cinchonidin liefern		Chinin liefert nur
Cinchoninsäure .	$C_{10}H_7NO_2$,	Cinchomeronsäure $C_7H_5NO_4$
Chinolsäure . .	$C_9H_6N_2O_6$	
Cinchomeronsäure	$C_7H_5NO_4$	
und	$C_8H_5NO_6$ [3])	

---

[1]) Diese Berichte XII, 97.

[2]) Ebendaselbst XII, 747.

[3]) Die Oxycinchomeronsäure, für welche die Formel $C_{11}H_6N_2O_8$ aufgestellt wurde, dürfte als Pyridintricarbonsäure $C_8H_5NO_6$ zu betrachten sein. Die Procentgehalte beider Säuren differiren nur im Stickstoffgehalt.

Wir beabsichtigen, uns grössere Quantitäten der Cinchomeronsäure darzustellen, um hauptsächlich die Cinchon- und Pyrocinchonsäure einem eingehenden Studium zu unterwerfen, damit der Zusammenhang dieser Säuren mit anderen schon bekannten klar gelegt werde.

Wien, im Mai 1879, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

---

280. G. A. Schmidt: Ueber Nitrophenanthren und Derivate.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 4. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Nitroderivate des Phenanthrens und deren Abkömmlinge sind bisher noch nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Graebe beschreibt in seiner umfassenden Abhandlung über das Phenanthren[1]) ein Mononitrophenanthren vom Schmelzpunkt 70—80° und ein Dinitrophenanthren, das nicht ganz constant zwischen 150 und 160° schmolz. Einem näheren Studium dieser Verbindungen glaubte ich nun einige Bedeutung beimessen zu können, einerseits in der Voraussetzung, dass das Phenanthren, dieser bei der Anthracengewinnung in so erheblicher Menge auftretende Kohlenwasserstoff, in seinen Amido-, Azo- und Diazoverbindungen möglicherweise eine Quelle neuer, verwerthbarer Farbkörper geben könnte, andererseits um gewisse Beziehungen des Phenanthrens zum Diphenyl, dessen Abkömmling es ist, näher beleuchten.

Bekanntlich erhielt Wald[2]) bei der Reduction des Dinitrodiphenyls kein Azodiphenyl, sondern Dinitroazoxydiphenyl und Dinitroazodiphenyl, sowie es auch Claus[3]) nicht möglich war, von demselben zum Azophenylen zu gelangen. Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich das noch complicirtere Phenanthrenmolekül in dieser Beziehung verhalten würde.

Obgleich ich hiermit noch nicht zum Abschluss gelangt bin, halte ich es für geboten, meine bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen, da ich genöthigt bin, diese Arbeit auf kurze Zeit zu unterbrechen und mir das Recht der Fortsetzung derselben wahren möchte.

Als Ausgangspunkt wählte ich zuerst das Mononitrophenanthren. Zur Darstellung desselben diente mir ein von C. F. Kahlbaum in Berlin bezogenes, gereinigtes Phenanthren, dessen Schmelzpunkt zwischen 98 und 101° lag und das dabei ziemlich rein weiss und gut krystallisirt war, also ein zum Nitriren voraussichtlich genügend reines Material bot. Die Darstellung des Mononitrophenanthrens in grösserer Menge, nach der Vorschrift von Graebe[4]) bot mir jedoch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 155.

[2]) Diese Berichte X, 137.

[3]) Diese Berichte VIII, 37.

[4]) L. c.

unrein ist, bleibt es, selbst bei starker Abkühlung, wochenlang flüssig und ist nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum, und auch dann nur theilweise zum Krystallisiren zu bringen.

Mit Zinn und Salzsäure oder besser mit alkoholischem Schwefelammonium lässt es sich leicht reduciren. Auf Zusatz überschüssiger Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base fällt das salzsaure α-Amidophenanthren als weisser, körniger, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus; in Wasser ist es schwer löslich und verändert sich bald an der Luft unter Bräunung und Salzsäureverlust.

Die Chlorbestimmung in dem über Schwefelsäure getrockneten Salze ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_9(NH_2)HCl$	Gefunden
Cl	15.46	14.50 pCt.

Der etwas zu niedrige Chlorgehalt ist durch die leichte Zersetzbarkeit des Salzes erklärlich.

Viel beständiger ist das schwefelsaure α-Amidophenanthren, das als weisses, in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pulver erhalten wird.

Die Schwefelsäurebestimmung gab:

	Berechnet für $(C_{14}H_9(NH_2))_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	20.24	20.47 pCt.

Die freie Base ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus schwachem Weingeist in kleinen, gelblich gefärbten, schwach glänzenden Blättchen.

Bei der Oxydation des α-Mononitrophenanthrens mit Chromsäure in essigsaurer Lösung wird als Hauptprodukt eine in glänzenden, orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten. Dieselbe schmilzt bei 215—220°, ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, am besten in Eisessigsäure. Beim Erhitzen zersetzt sich dieser Körper unter leichtem Verpuffen, ist also wohl ein α-Mononitrophenanthrenchinon.

Das zweite isomere Mononitroderivat des Phenanthrens, das ich β-Mononitrophenanthren nennen will, unterscheidet sich sowohl im Ansehn als auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen nur wenig von der α-Verbindung; sein Schmelzpunkt liegt aber bei 126—127° C. Die Löslichkeit des β-Mononitrophenanthrens in Aether ist etwas geringer als für sein Isomeres und darauf beruht hauptsächlich das Trennungsverfahren.

Die Analyse ergab, wie das öfter bei der Verbrennung von Nitrokörpern mit Kupferoxyd vorkommt, nicht ganz zutreffende Zahlen, die jedoch nur wenig von den berechneten differiren, so dass der

Körper mit Bestimmtheit als Mononitrophenanthren angesprochen werden muss, wie auch die Analyse des salzsauren β-Amidoderivates ergiebt:

	Berechnet für $C_{14}H_9(NO_2)$	Gefunden
C	75.34	74.30
H	4.04	4.44.

Während das α-Mononitrophenanthren mit alkoholischem Schwefelammonium leicht zu reduciren ist, erfolgt die Reduction des β-Produktes viel schwieriger, selbst Zinn und Salzsäure greifen dasselbe nur schwer an. Leicht geht aber die Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung vor sich, wobei das in Alkohol schwer lösliche Zinndoppelsalz in weissen, krystallinischen Körnern ausfällt.

Das salzsaure β-Amidophenanthren bildet eine in Wasser schwer lösliche, ziemlich beständige, weisse, körnig krystallinische Masse.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_9(NH_2)HCl$	Gefunden
Cl	15.46 pCt.	15.71 pCt.

Die freie Base bildet, aus Weingeist krystallisirt, kleine, glänzende Blättchen und unterscheidet sich dem Aussehen nach wenig von dem α-Amidophenanthren.

Wie bei der Reduction, so ist auch bei der Oxydation das β-Mononitrophenanthren schwieriger angreifbar als die α-Verbindung; es bedarf eines viel länger fortgesetzten Siedens mit überschüssiger, in Essigsäure gelöster Chromsäure um die Oxydation zu beenden.

Das Oxydationsprodukt, aus Eisessigsäure umkrystallisirt, bildet orangegelbe, flache, glänzende Nadeln, die bei 260—266° schmelzen und ebenfalls beim Erhitzen ziemlich lebhaft verpuffen.

Die dritte isomere Verbindung, das γ-Mononitrophenanthren bildet, nächst dem α-Mononitrophenanthren, den Hauptantheil des rohen Reactionsproduktes. Es ist dunkler gelb gefärbt als die Vorhergehenden, mehr ins Orange ziehend und krystallisirt aus Alkohol oder noch besser aus Eisessigsäure in glänzenden, kleinen Blättchen. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 170—171° C. In Alkohol und Aether ist es etwas schwerer löslich als das α- und β-Mononitrophenanthren.

Eine Hauptschwierigkeit der Reindarstellung des γ-Mononitrophenanthrens lag in der Trennung desselben von ihm hartnäckig anhaftenden Anthrachinon, dessen Gegenwart von einem Anthracengehalt des Phenanthrens herrührte. Die Löslichkeitsdifferenz des Anthrachinons und des γ-Mononitrophenanthrens ist so gering, dass es erst nach wiederholtem, abwechselnden Umkrystallisiren aus Toluol und Eisessigsäure gelang, ein chinonfreies Produkt zu erhalten.

Die Analyse ergab ebenfalls einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, was wohl auf Rechnung von etwas beigemengtem Dinitrophenanthren zu bringen ist, dessen Schmelzpunkt nach Graebe[1]) bei 150—160°, also dem des γ-Mononitrophenanthrens ziemlich nahe liegt.

Es wurde erhalten für Kohlenstoff und Wasserstoff:

	Berechnet	Gefunden
C	75.34	74.57
H	4.04	4.10.

Die Reduction geht schon mit alkoholischem Schwefelammon leicht vor sich. Das salzsaure γ-Amidophenanthren bildet, aus schwach angesäuertem Weingeist krystallisirt, gelblich gefärbte, glänzende Krystallschüppchen. Es ist das beständigste der drei isomeren salzsauren Amidophenanthrene.

Die Chlorbestimmung ergab darin 15.20 pCt. Chlor, während die Formel $C_{14}H_9(NH_2)HCl$ 15.46 pCt. Chlor erfordert.

Das freie γ-Amidophenanthren ist in seinen Eigenschaften von den beiden isomeren Basen wenig verschieden.

Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt sich das γ-Mononitrophenanthren noch leichter und glatter als das α-Produkt und giebt, aus Eisessig krystallisirt, eine hochorangegelb gefärbte, in langen, stark glänzenden Nadeln anschiessende Verbindung, die bei 263° unter theilweiser Zersetzung schmilzt und äusserst schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure ist.

Der Schmelzpunkt liegt ziemlich nahe demjenigen des Oxydationsproduktes aus dem β-Mononitrophenanthren, doch schon der Habitus und die verschiedene Löslichkeit in Alkohol genügen um diese Verbindungen als von einander verschieden erkennen zu lassen.

Bekanntlich haben Anschütz und Schultz[2]) durch directe Nitrirung des Phenanthrenchinons neben dem schon früher von Graebe beschriebenen Dinitrophenanthrenchinon ein Mononitrophenanthrenchinon vom Schmelzpunkt 257° erhalten. Es bliebe noch zu entscheiden, ob Letzteres mit einem der von mir erhaltenen Oxydationsprodukte identisch sei. Dem Ansehen und dem Schmelzpunkt nach würde es noch dem Produkt aus dem β-Mononitrophenanthren am nächsten kommen; doch ist die Löslichkeit beider in Essigsäure so verschieden, dass dies allein wohl schon genügen wird, eine Identitätsannahme der beiden Verbindungen auszuschliessen. Wenn sich daher meine Oxydationsprodukte als verschiedene Mononitrophenanthrenchinone erweisen, woran doch wohl kaum zu zweifeln ist, so würden hier vier isomere Verbindungen vorliegen, von deren weiterer

---

[1]) L. c.

[2]) Diese Berichte IX, 1404.

Untersuchung, namentlich endgültiger Oxydation, wohl einigen Aufschluss über die Stellung der Nitrogruppe in den drei isomeren Mononitrophenanthrenen zu erwarten sein wird.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass alle drei Mononitrophenanthrene in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam reducirt werden. Das α-Mononitrophenanthren giebt neben einem ziegelrothen, pulverigen Körper, ein in braunrothen Blättchen krystallisirendes Produkt, das bei weitergehender Reduction ein hellgelb gefärbtes, wahrscheinlich Hydrazoprodukt liefert. Die β- und γ-Mononitrophenanthrene ergaben bei gleicher Behandlung sich ziemlich ähnlich sehende, gelbe, krystallinische Verbindungen.

Die Schwierigkeit der Darstellung einer grösseren Menge der isomeren Mononitrophenanthrene aus nicht ganz reinem Material, so wie die noch hinzutretende Erschwerung der Reinigung, wenn ihnen Anthrachinon beigemengt ist, veranlassten mich, zur Fortsetzung meiner Arbeit mir erst eine grössere Quantität reinen, möglichst anthracenfreien Phenanthrens zu verschaffen. Der Güte des Hrn. Dr. Greiff verdanke ich es, seit Kurzem über eine erhebliche Menge Rohphenanthren verfügen zu können, das als Nebenprodukt bei der fabrikmässigen Reinigung des Anthrachinons erhalte wurde und eine gelbbraune, krystallinische, schon unter 100° C. schmelzende Masse bildet.

Zur weiteren Reinigung derselben versuchte ich es mit der fractionirten Destillation in grösserem Maassstabe. Von 40 kg in Arbeit genommenen, vorher entwässerten Rohmaterials wurden, nach Beseitigung des ersten (etwa 10 pCt. betragenden) von 310—325° siedenden Antheils, (der noch etwas Naphtalin enthielt) nur etwa 60 pCt. abdestillirt.

Dieser Antheil war zwischen 325—330° übergegangen, wobei das Thermometer (Zincke) nicht ganz im Dampf war. Im Kleinen angestellte Destillationen desselben Materials, wobei der ganze Quecksilberfaden sich im Dampf befand, ergaben, dass in solchem Falle die Temperatur um etwa 10° höher angezeigt wird.

Mit diesem Destillat wurde noch ein zweites und ein drittes Mal ganz ebenso verfahren, so dass schliesslich circa 8 kg eines gelblich weissen, zwischen 329 und 332° (also etwa 339—342°) siedenden Produktes erhalten wurden. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 98 — 99° C.

In 50 g dieses Phenanthrens wurde nun der Anthracengehalt bestimmt. Da sich mit einer so grossen Menge direct nach der Luck'schen Methode nicht gut arbeiten lässt, so schlug ich ein etwas modificirtes Verfahren ein.

Die Oxydation wurde mit dem Fittig-Ostermayer'schen Oxydationsgemisch (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) ausgeführt; darauf aus dem gewaschenen und getrockneten Produkt das Phenanthrechinon mit Natriumbisulfit ausgezogen, und nun der nur wenige Gramm betragende Rückstand nach dem Luck'schen Verfahren analysirt.

Es erwies sich, dass dieses Phenanthren noch 3 pCt. Anthracen enthielt, dass also eine weitere Reinigung durch fractionirte Destillation allein, wohl nicht ausführbar ist. Immerhin bietet die vorhergehende, mehrmalige Destillation den wesentlichen Vortheil, die weitere Reinigung bedeutend zu erleichtern.

Schon durch einmaliges Umkrystallisiren einer Probe obigen Produktes aus Weingeist wurde der Anthracengehalt unter 1 pCt. herabgedrückt, so dass wohl zweimaliges Umkrystallisiren ausreichen wird um ein genügend reines Material zu erhalten.

Die Reinigung durch partielle Oxydation, wie es Anschütz und Schultz vorschlagen, dürfte für eine grössere Menge Phenanthren wohl kaum leicht ausführbar sein.

Zürich, im Mai 1879.

Chem.-techn. Laborat. d. Polytechnikums.

---

281. B. Aronheim: Replik gegen eine Prioritätsreclamation, betreffend die Reaction von Metallchloriden auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Im siebenten Hefte der diesjährigen Berichte (XII, 720) macht Watson Smith eine Mittheilung „Ueber die Einwirkung von Zinnchlorid und Antimonchlorid auf Naphtalin und andere aromtische Kohlenwasserstoffe". Bei dieser Gelegenheit sieht sich Hr. Smith genöthigt, mich darauf aufmerksam zu machen, dass er bereits im Jahre 1875 ein Studium über die Einwirkung gewisser Metallchloride (Zinnchlorid, Antimonchlorid) auf gewisse Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Naphtalin) begonnen, und dass die Resultate dieser Untersuchung im Journ. Chem. Soc. London, Juli 1876 erschienen sind.

Wenngleich ich nicht die Absicht habe, mir weitere Strecken auf diesem Gebiete zur Untersuchung zu reserviren, so sehe ich mich doch im Interesse der historischen Wahrheit zu einigen Bemerkungen gegenüber dieser Prioritätsreclamation veranlasst. — Die Einwirkung der Chloride auf aromatische Kohlenwasserstoffe wurde nicht von W. Smith, sondern von A. Michaëlis, worauf dieser Letztere [1])

---

[1]) Diese Berichte XII, 1009.

auch mit Recht hinweiste, zuerst mit Erfolg studirt. Wenn irgend Jemand das Recht hatte, für sich das Studium derartiger Reactionen zu reserviren, so war es A. Michaëlis.

Was nun speciell den gegen mich von Smith erhobenen Vorwurf eines Eingriffs in seine Rechte anbelangt, so wird derselbe eigentlich schon hierdurch hinfällig. Aber ganz abgesehen davon habe ich bereits im Jahre 1875 [1]), also ein Jahr vor Herrn Smith über die Einwirkung von Molybdänchlorid auf Benzol publicirt. Unmittelbar darauf dehnte ich die Untersuchung auf die Reaction zwischen Zinnchlorid und Benzol aus.

Diese Versuche wurden zum grossen Theile gleichzeitig mit den entsprechenden Untersuchungen des Herrn Smith ausgeführt. Die erste Publication diesers Autors [2]) fand schon im Juli 1876 statt, während die meinige [3]) erst im December desselben Jahres erschien.

Statt aber, wie Hr. Smith annimmt, mir eine Priorität anzumassen, die mir nicht gebührt, citirte ich die Publication dieses Autors und fügte hinzu: „Ich kann die Angaben demnach im Allgemeinen bestätigen, denselben folgende Détails zufügen u. s. w.". Auch diese Mittheilung scheint Herrn Smith entgangen zu sein.

So allein wenigstens ist es zu erklären, wenn mir von ihm der Vorwurf gemacht wurde, dass ich bei der ausführlichen Beschreibung der Zinnphenylderivate die schon besprochenen Versuche von W. Smith noch einmal zu erwähnen unterliess.

Was hätte mich hier veranlassen können, die in Bezug auf den vorliegenden Gegenstand (Darstellung metallorganischer Verbindungen) erfolglosen Untersuchungen des genannten Autors wieder zu besprechen?

Schliesslich spreche ich mein Bedauern darüber aus, dass das chemische Publicum mit derartigen Debatten, die sich durch eine Privatanfrage in einfachster Weise hätten erledigen lassen, belästigt werden muss.

München, 11. Juni 1879.

---

282. J. Nessler: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. Juni 1879; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Heft 8 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte, Seite 928 giebt Hr. Lunge an, ich betrachte einen Wein als nicht gegypst, welcher im Liter weniger als 5.83 g Kaliumsulfat enthalte, weshalb nach meiner Ansicht Hr. Claus einen Wein, welcher im Liter 2.01 Schwefelsäure enthielt, noch nicht als gegypst hätte er-

[1]) Diese Berichte VII, 1400.
[2]) Journ. Chem. Soc. 163, 80.
[3]) Diese Berichte IX, 1899.

klären sollen. — In dem von mir besprochenen Gutachten, das übrigens, wie aus den Erörterungen in der Zeitschrift für analytische Chemie 1878, S. 314 und 1879, S. 230 hervorgeht, nicht von Hrn. Claus herrührte, war angegeben, dass der Wein nicht gegypst, sondern mit Schwefelsäure versetzt sei. In meinem Gegengutachten wies ich darauf hin (obige Zeitschrift 1879, S. 236), dass die Schwefelsäure auch von Gyps herrühren könne, dass wir also eine so schwerwiegende Beschuldigung, der Weinhändler habe Schwefelsäure zugesetzt, nicht erheben können.

Ob die ersten Angaben des Hrn. Marty mit 109—328 Centigramm oder die zweiten jedenfalls richtigeren mit so viel Milligramm Schwefelsäure angenommen werden, kommt in diesem besonderen Fall nicht in Betracht, da Weine mit 0.201 pCt. Schwefelsäure vorkommen, welchen keine Schwefelsäure zugesetzt wurde. Bei Untersuchungen von einem Zollkeller entnommenen Weinen fanden wir folgende Mengen Schwefelsäurehydrat in 100 ccm Wein: 1) Ceberon 0.045, 2) Roussillon 0.228, 3) Montonban 0.173, 4) Alicante 0.217, 5) Alicante 0.240, 6) Picardan 0.04, 7) Picardan 0.05, 8) Muscat lunel 0.046, 9) Malaga 0.144 g. Die 5 ersten waren Rothweine.

Aus dem Schlusssatz meines eben angeführten Aufsatzes in der Zeitschrift für analytische Chemie geht auf das Bestimmteste hervor, dass es sich hier um Zusatz von Schwefelsäure und nicht um das Gypsen des Weines handelte; er heisst: „Jedenfalls aber sind wir nicht berechtigt, bei dem Vorhandensein von 3.57 g schwefelsaurem Kali (bei 5 g Gesammtasche) im Liter Wein auf Zusatz von Schwefelsäure zu schliessen, weil der Wein wenig Kalk, keine Thonerde und eine geringe Menge freier Weinsäure enthält, wie es in dem Gutachten, welches ich zu besprechen hatte, geschehen ist."

Karlsruhe, 7. Juni 1879.

---

283. W. Michler u. C. Escherich: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

IV. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Chlorkohlenoxyd und Dimethylamin.

In Fortsetzung der Versuche über das Verhalten von Chlorkohlenoxyd gegen secundäre Amine, wobei neben dem Chlorhydrat des Amins ein Harnstoffchlorid

$$Cl - CO - NR_2$$

entsteht, wurde ferner das Verhalten dieses Gases gegen Dimethylamin

zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Von den Aminen mit Fettradikalen ist bis jetzt nur das Diäthylamin in den Kreis der Beobachtung gezogen worden und der Eine von uns hat früher über die Reactionsfähigkeit dieses Körpers mit Chlorkohlenoxyd berichtet; es wurde dort nicht ein Harnstoffchlorid, sondern direct Tetraäthylharnstoff erhalten. Es war jedoch zu erwarten, dass bei Anwendung eines sehr stark verdünnten Amins der Fettreihe ebenfalls die Bildung eines Harnstoffchlorids stattfinden würde, was die folgenden Versuche mit Dimethylamin beweisen.

Das zu unseren Versuchen dienende Dimethylamin wurde nach der Methode von Mertens[1]) aus Dinitrodimethylanilin hergestellt und wir können dieselbe als eine sehr brauchbare empfehlen. Bei Ausführung unserer Versuche wurde Chlorkohlenoxyd in zwei Liter gut gekühltes wasserfreies Benzol bis zur Sättigung eingeleitet und hierauf das gelöste Gas mit Dimethylamin gesättigt.

Diese Operationen wurden mehreremals abwechselnd wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Benzols wurde der ölige Rückstand möglichst rasch mit Eiswasser gewaschen, sofort mit Chlorcalcium getrocknet und mehreremals destillirt. Der Körper siedet unzersetzt bei 165° C.; er bildet eine wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er leicht löslich, durch Wasser wird er unter Kohlensäureentwickelung allmählich in Salzsäure und Dimethylamin zersetzt. Das Platindoppelsalz, das aus dem Zersetzungsprodukt bereitet wurde, gab bei der Analyse Zahlen, die sehr gut für Dimethylamin stimmen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	39.22 pCt.	39.23 pCt.

Die Analysen gaben Zahlen, die auf die Formel eines Dimethylharnstoffchlorids

$$Cl --- CO --- N(CH_3)_2$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	33.48 pCt.	33.86	33.75 pCt.
H	5.58 -	5.68	5.78 -
N	13.02 -	13.52	— -
Cl	33.02 -	33.36	— - .

Der Körper ist sehr reactionsfähig, Ammoniak, Anilin etc. wirken energisch ein. Beim Behandeln mit Anilin wurde ein Phenyldimethylharnstoff erhalten. Derselbe lässt sich am besten dadurch gewinnen, dass man Anilin in dem 10—15 fachen Volumen Benzol löst und die äquivalente Menge des Harnstoffchlorids zufügt. Nach

[1]) Diese Berichte X, 995.

einigem Stehen wird das Benzol verdunstet. Der Rückstand bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Krystalle, dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Analyse ergab Zahlen, die für Phenyldimethylharnstoff

$$CO\begin{cases} N(CH_3)_2 \\ N\begin{cases} H \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	65.85 pCt.	65.9 pCt.
H	7.3 -	7.7 - .

Bei Anwendung von concentrirten Lösungen bei der Darstellung findet sehr leicht eine Zersetzung des Harnstoffs statt und in mehreren Fällen erhielten wir anstatt des gewünschten Phenyldimethylharnstoffs nur Carbanilid. Dasselbe wurde sowohl durch eine Schmelzpunktbestimmung als auch durch eine Verbrennung als solches charakterisirt.

	Berechnet für Carbanilid	Gefunden
C	73.59 pCt.	73.42 pCt.
H	5.66 -	5.80 - .

Eine ähnliche Zersetzung erleiden bekanntlich auch die aromatischen Harnstoffe bei Gegenwart von überschüssiger Basis.

Einwirkung von Dimethylharnstoffchlorid auf Dimethylamin (Tetramethylharnstoff).

Dimethylharnstoffchlorid wurde mit dem gleichen Volumen wasserfreiem Benzol gelöst und in die Benzollösung Dimethylamin eingeleitet. Unter starker Erwärmung scheidet sich Dimethylaminchlorhydrat aus. Nach dem Abfiltriren des letzteren und Verdunsten des Benzols wird der ölige Rückstand destillirt. Nach mehrmaligem Rectificiren erhält man eine bei 175—177° siedende wasserklare Flüssigkeit, welche in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Die Analysen gaben Zahlen, die für Tetramethylharnstoff stimmen.

$$N(CH_3)_2 - CO - N(CH_3)_2$$

	Berechnet	Gefunden	
C	51.72 pCt.	51.55	51.68 pCt.
H	10.34 -	10.62	10.51 - .

Auch eine Dampfdichtebestimmung von Hrn. W. Knecht, nach der V. Meyer'schen Methode im Aethylbenzoatdampf ausgeführt, gab für Tetramethylharnstoff gut stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Dichte	4.012 pCt.	3.934 pCt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

284. W. Michler und R. Zimmermann: Ueber mehrfach substituirte Harnstoffe.

V. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Chlorkohlenoxyd und Monomethylanilin.

Das zu unsern Versuchen dienende Monomethylanilin wurde aus einem Methylanilin bereitet, welches wir der Freundlichkeit des Hrn. Em. Nölting verdanken. Letzteres wurde in der Fabrik der Herren Monnet & Cie. in la Pleine dargestellt und war ein Gemenge von Anilin, Mono- und Dimethylanilin mit einem Gehalt von 47 pCt. Monomethylanilin. Zur Isolirung des Letztern bedienten wir uns der vortrefflichen Methode: Ueberführung desselben in das Nitrosamin mit Natriumnitrit und Reduction desselben mit Zinn und Salzsäure. [E. Nölting[1]), E. Fischer[2])].

Reines, bei 193° C. siedendes Monomethylanilin wurde in Benzol gelöst und unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad in die Lösung Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Bemerkenswerth ist, dass hierbei keine wie beim Dimethylanilin auffallenden Farbenreactionen auftreten. Nach der Sättigung wurde das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 88° C., siedet gegen 280° C., ist unzersetzt destillirbar, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in prachtvollen, rhombischen Krystallen. Herr Prof. P. Groth in Strasburg hatte die Güte, dieselben in seinem Laboratorium durch Herrn Fock messen zu lassen, und macht über die Krystallform folgende Mittheilung:

Krystallsystem: Rhombisch. $a:b:c = 0.8190:1:0.3872$.

Ziemlich grosse, meist trübe, weisse, quadratische Tafeln $\infty \breve{P} \infty$ (010); die Handflächen sind ∞P (110) und $\breve{P} \infty$ (011), zuweilen $2 \bar{P} \infty$ (201).

Die Analysen dieses Körpers gaben Zahlen, die für die Formel des Methylphenylharnstoffchlorids

$$CO\begin{cases} Cl \\ N \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden		
C	56.70 pCt.	56.47	—	pCt.
H	4.72 -	5.02	—	-
Cl	20.94 -	21.10	20.88	- .

---

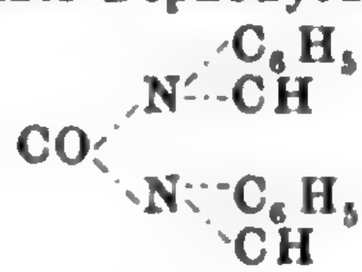
[1]) Diese Berichte X, 795.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 150.

Einwirkung von Ammoniak auf Methylphenylharnstoffchlorid.

In der Absicht den unsymmetrischen Methylphenylharnstoff darzustellen, liessen wir alkoholisches Ammoniak auf obiges Harnstoffchlorid einwirken. Es wurde dasselbe mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad etwa 10 Minuten lang erwärmt. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Ammoniaks wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die hierbei erhaltenen Krystalle schmelzen bei 120°.

Die Analysen dieses Körpers ergaben jedoch Zahlen, die nicht für den gesuchten zweifach substituirten Harnstoff stimmen, dagegen sehr gut auf die Formel eines Diphenyldimethylharnstoffs[1])



passen.

	Berechnet	Gefunden
C	75.00 pCt.	74.91 pCt.
H	6.66 -	6.81 - .

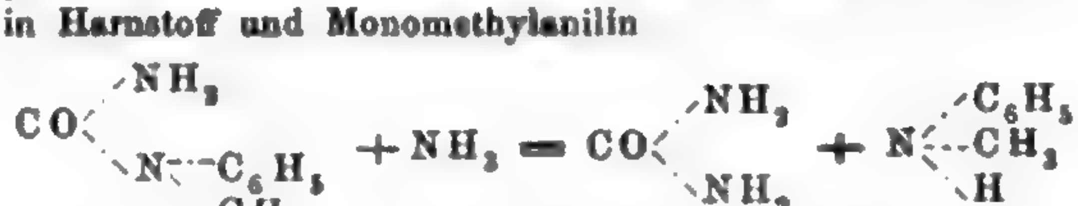
Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, siedet bei ungefähr 350° und destillirt unzersetzt.

Wir haben den gleichen, vierfach substituirten Harnstoff direct aus obigem Harnstoffchlorid und Monomethylanilin gewonnen. Monomethylanilin wurde in kleinem Ueberschuss mit Methylphenylharnstoffchlorid unter Zusatz von etwas Zinkstaub im Reagensrohr erwärmt. Die Einwirkung erfolgte sofort. Das Reactionsprodukt wurde mit Salzsäure gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.[2])

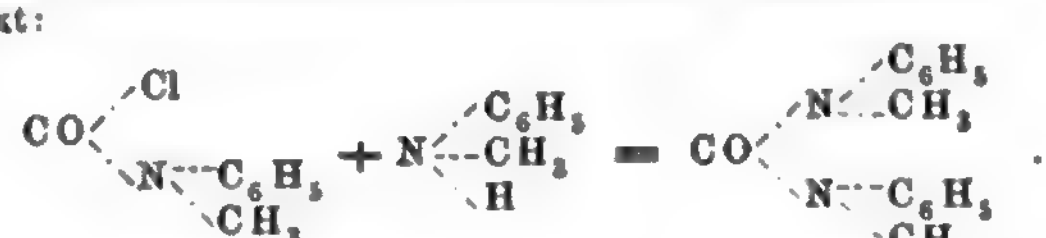
Der Schmelzpunkt war genau 121° C.

---

[1]) Die Bildung dieses Harnstoffs ist wohl nur dadurch zu erklären, dass sich zunächst Phenylmethylharnstoff bildet, der sich durch einen Ueberschuss von Ammoniak zersetzt in Harnstoff und Monomethylanilin



und dass alsdann das freigemachte Monomethylanilin substituirend auf das Harnstoffchlorid wirkt:



[2]) In analoger Weise kann auch Tetraphenylharnstoff sehr leicht und in kurzer Zeit erhalten werden. Denselben hat der Eine von uns früher durch längeres Erhitzen von Diphenylamin mit Diphenylharnstoffchlorid erhalten. Erhitzt man jedoch die beiden Körper unter Zusatz von etwas Zinkstaub einige Minuten

Herr Prof. Groth in Strassburg, welchem wir die nach beiden Methoden erhaltenen Krystalle zusandten, hatte die Freundlichkeit, dieselben durch Herrn Fock messen zu lassen. Die Messung ergab, dass beide krystallographisch identisch sind.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.1483:1:1.4075. \quad \beta = 54^0\ 59'.$$

Tafelartige Krystalle, mit vorherrschender Basis o P (001) und folgenden untergeordneten Flächen: ∞ P (110), ∞ P 2 (120), ∞ P ∞ (010), P ($\bar{2}$12), P 2 ($\bar{1}$22), ½ P ($\bar{1}$12), P ∞ ($\bar{1}$01), ½ P ∞ (012), ∞ P ∞ (100).

Keine deutliche Spaltbarkeit, optische Axenebene, Symmetrieebene.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

---

285. W. Michler u. G. Blattner: Notiz über Nitrirung von Benzolsulfanilid.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht unternommen, durch Nitrirung von Sulfaniliden mit rauchender Salpetersäure hoch nitrirte Nitrokörper zu erhalten, durch deren Zersetzung sich entsprechend substituirte Aniline erwarten liessen. Obgleich nun unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so wollen wir doch diese vorläufig mittheilen, da wir auf einige Zeit an der weitern Bearbeitung unseres Themas gehindert sind.

Wir haben zunächst Benzolsulfanilid in Angriff genommen. Dasselbe wurde in rothe rauchende Salpetersäure eingetragen; die Einwirkung erfolgt sehr heftig. Nach dem Eintragen wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Beim Erkalten schied sich der Nitrokörper in schönen, grossen Krystallen aus; dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt. Hierbei wurden kleine, schwachgelbe Nadeln erhalten, die bei 210° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig. Die Analysen gaben Zahlen, die für ein dreifach nitrirtes Benzolsulfanilid stimmen:

$$C_6H_4(NO_2) - SO_2 - NHC_6H_3(NO_2)_2 \text{ oder}$$
$$C_6H_3(NO_2)_2 - SO_2 - NHC_6H_4(NO_2).$$

	Gefunden		Berechnet
C	39.66	39.20 pCt.	39.13 pCt.
H	2.36	2.44 -	2.18 -
S	8.53	8.76 -	8.70 - .

---

im offenen Gefäss, so ist die Umwandlung derselben zu Tetraphenylharnstoff eine vollständige. Durch Ausziehen des Reactionsprodukts mit Alkohol, Verdunsten des letzteren und mehrmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol wird alsdann Tetraphenylharnstoff leicht rein erhalten.

Die salpetersaure, abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Versetzen mit Wasser nochmals eine reichliche Abscheidung dieses Körpers. Das Filtrat hiervon wurde zur Trockne verdampft; die wässerige Lösung derselben zeigte saure Reaction. Dieselbe wurde mit Barytlauge neutralisirt und beim Eindampfen wurde ein Barytsalz erhalten, dessen Analyse auf mononitrobenzolsulfosaures Barium stimmt.

	Gefunden			Berechnet
Ba	25.17	25.33	25.33 pCt.	25.32 pCt.

Nach den Versuchen von Limpricht[1]) war zu erwarten, dass wir ein Gemenge aller drei Sulfosäuren in Händen hatten. Wir haben desshalb das Barytsalz in das Natriumsalz übergeführt und durch Behandlung desselben mit Fünffachchlorphosphor die Sulfochloride hergestellt und diese mit concentrirtem Ammoniak in die Sulfamide übergeführt. Bei der fractionirten Krystallisation aus Wasser erhielten wir als Hauptprodukt Orthomononitrobenzolsulfamid vom Schmpkt. 186°; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser konnten wir den Schmelzpunkt bis 191° erhöhen; [Limpricht[2]) fand 186°, Bahlmann[3]) 188°]. In geringer Quantität erhielten wir Metamononitrobenzolsulfamid vom Schmpkt. 161°; dagegen konnten wir bis jetzt nicht Paranitrobenzolsulfamid nachweisen; wahrscheinlich wird sich diese Verbindung noch auffinden lassen, wenn auch in geringer Quantität, bei Anwendung einer grösseren Menge als Ausgangsmaterial; wir hatten nur 50 g Barytsalz in Arbeit genommen.

Bei Anwendung von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich derselbe Nitrokörper, jedoch in sehr geringer Menge, dagegen mehr Sulfosäuren.

Ausserdem bilden sich hiebei noch schwefelfreie Produkte, deren chemische Natur wir bisher noch nicht mit Sicherheit feststellen konnten.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

---

286. W. Michler u. G. Moro: Verhalten von Aminen gegen Sulfochloride.

I. Mittheilung.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trichlormethylsulfochlorid und Dimethylanilin.

Dimethylanilin wurde in einem Kolben erwärmt und in kleinen Portionen Trichlormethylsulfochlorid zugesetzt. Die Reaction beider Körper erfolgt schon sehr energisch bei Wasserbadwärme. Unter Ent-

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 177, 60.

[2]) Ebendaselbst 177, 66.

[3]) Bahlmann, Ann. Chem. Pharm. 186, 326.

wicklung von schwefliger Säure verwandelt sich das Reactionsprodukt in eine breiige, grün gefärbte Masse. Nach beendeter Reaction wurde das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Der Rückstand im Kolben wurde hierauf mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten hübsche, rhomboëdrische Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 152° C. zeigten. Dieselben sind chlor- und schwefelfrei, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Analysen gaben Zahlen, die für die Formel eines Tetramethyldiamidobenzophenons,

$$C_6H_4N(CH_3)_2 \cdots CO \cdots C_6H_4N(CH_3)_2,$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden	
C	76.12 pCt.	75.9	75.78 pCt.
H	7.46 -	7.48	7.4 - .

Eine hiermit isomere Verbindung hat der Eine von uns früher schon aus Chlorkohlenoxyd und Dimethylanilin erhalten.

Die Verbindung besitzt basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz von der Formel:

$$\left(CO \begin{matrix} \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \\ \cdot C_6H_4N(CH_3)_2 . HCl \end{matrix} \right)_2 + PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	21.11 pCt.	21.3 pCt.

Die Bildung dieses Körpers ist leicht verständlich unter Annahme der Präexistenz eines Ketonchlorids

$$C_6H_4N(CH_3)_2 \cdots CCl_2 \cdots C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Dies Chlorid entsteht nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + CCl_3 + SO_2Cl = SO_3 + 2HCl$$
$$+ CCl_2[C_6H_4 \cdots N(CH_3)_2$$

und wird mit Wasser zu obigem Keton zersetzt.

Der mit Aether extrahirte Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt und das Dimethylanilin abdestillirt.

Durch Extraction des nun bleibenden Rückstandes mit Aether, Verdunsten des letzteren und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der gebildete Körper zuerst in langen Spiessen, nach mehrmaligem Umkrystallisiren jedoch in grossen, farblosen Blättern erhalten.

Die Analysen gaben Zahlen, die für die Formel des Tetramethyldiamidodiphenylmethans stimmen:

$$C_6H_4N(CH_3)_2 - CH_2 - C_6H_4N(CH_3)_2.$$

	Berechnet	Gefunden			
C	80.32	80.20	79.98	80.00	—
H	8.66	8.73	8.64	8.69	—
N	11.02	—	—	—	11.23.

Die Bildung eines Körpers von obiger Zusammensetzung beschrieb zuerst Hanhardt[1]). Derselbe erhielt ihn aus Tetrachlorkohlenstoff und Dimethylanilin, sowie aus letzterem und Methylenjodid, kurz darauf berichtete O. Döbner[2]) über die Bildung desselben Körpers in letztgenannter Weise.

Die Bildung dieses Körpers auf dem von uns eingeschlagenen Wege spricht dafür, dass sich Trichlormethylsulfochlorid unter Abspaltung von schwefliger Säure genau wie Tetrachlorkohlenstoff dem Dimethylanilin gegenüber verhält.

In der That besitzt der von uns erhaltene Körper auch genau dieselben Eigenschaften, wie die von Hanhardt und Döbner erhaltene Substanz. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 91° C. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert er ebenfalls sehr starken Chinongeruch. Versuche, den Körper in das entsprechende Keton überzuführen, gaben nicht das gewünschte Resultat.

Mit Platinchlorid giebt das salzsaure Salz ein Platindoppelsalz von der Formel:

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 - HCl \\ C_6H_4N(CH_3)_2 - HCl \end{cases} + PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.58 pCt.	29.86 pCt.

Gegen Jodmethyl verhält sich die Verbindung wie ein Diamin.

Ammoniumjodür. Beim Zusammenbringen der Base mit Jodmethyl löst sich dieselbe leicht auf. Nach dem Erwärmen im Wasserbade und dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls wurde der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt; es wurden hierbei grosse Krystalle erhalten, die bei der Analyse Zahlen für die Formel

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} .2CH_3J$$

ergaben.

	Berechnet	Gefunden
J	47.19 pCt.	47.16 pCt.

[1]) Diese Berichte XII, 674. [2]) Ebendaselbst XII, 810.

Ammoniumchlorür. Dasselbe wurde erhalten durch Behandeln des Ammoniumjodürs mit frisch gefälltem Chlorsilber, es krystallisirt in Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen.

Eine Chlorbestimmung gab Zahlen, die für die Formel

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases} .2CH_3Cl$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	20.0 pCt.	20.38 pCt.

Löst man die Base in Alkohol und fügt zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit, so entstehen gelbe Flocken, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, gelben Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 165° C. Die Verbrennung der Verbindung, die offenbar eine Nitrosoverbindung ist, hat bis jetzt noch keine übereinstimmenden Zahlen ergeben.

Die Bildung basischer Körper bei der Einwirkung von Sulfochloriden auf Dimethylanilin scheint eine allgemeine Reaction zu sein. Versuche, die bis jetzt mit Benzol-, Toluol-, α- und β-Naphtalinsulfochlorid angestellt worden sind, haben immer das Vorhandensein basischer Körper ergeben, die, soweit wir bis jetzt constatiren konnten, mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan identisch zu sein scheinen. Dieselbe Base entsteht ferner noch bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Dimethylanilin.

Auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei hoher Temperatur auf Dimethylanilin hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Salathé eine basische Verbindung erhalten, worüber in Bälde näher berichtet werden wird.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

---

287. W. Demel: Zur Kenntniss der Phosphate des Zinks.

[Auszug aus einer d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Abhandlung.]
(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

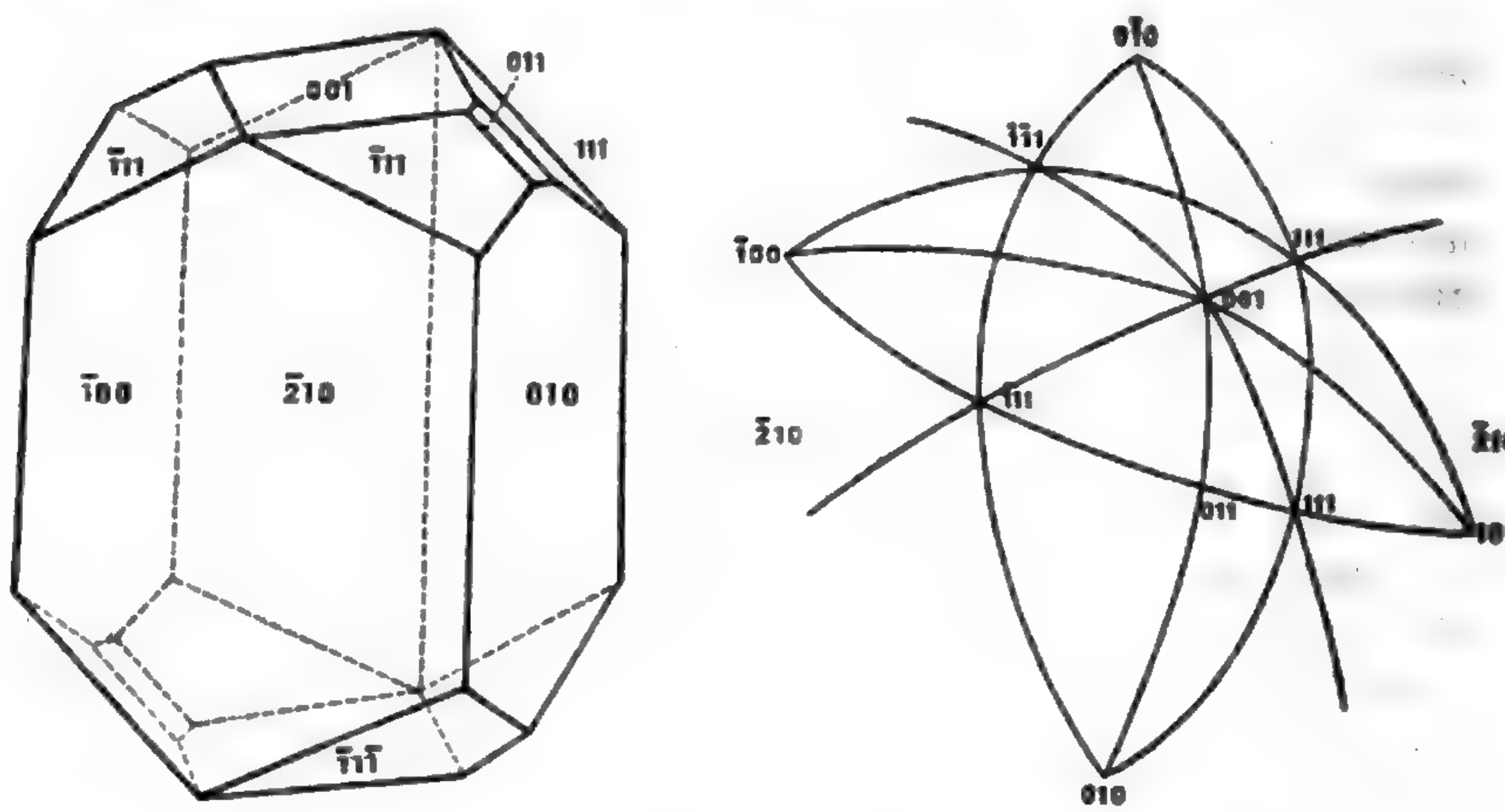
Die vorliegende Mittheilung verdankt ihre Entstehung einer von mir ausgeführten Analyse einer Zahnplombe, welche seit einiger Zeit Verwendung gefunden hat. Dieselbe besteht 1) aus einer krystallinischen, weissen, weichen Masse und 2) aus einem lichtgrauen Pulver. Letzteres erwies sich hauptsächlich als Zinkoxyd, während die krystallinische Masse zu Folge der Analyse einen Gehalt an etwa 20 pCt. ZnO und 53 pCt. P_2O_5 nebst Wasser besitzt, und daher als ein saures Zinkphosphat angesehen werden kann.

Diese Verhältnisse veranlassten mich, die Darstellung der sauren Zinksalze der Phosphorsäure zu versuchen, umsomehr als über diese Verbindungen nur eine Angabe von Wenzel[1]) vorliegt.

Wenzel erhielt ein saures, phosphorsaures Zinkoxyd als gummiartige Masse durch Auflösen von Zink, kohlensaurem oder phosphorsaurem Zinkoxyd in überschüssiger Säure; die chemische Zusammensetzung dieser Substanz wurde von ihm nicht angegeben.

Ich versuchte die Darstellung auf folgende Weise. In eine wässerige Auflösung von *Acid. phosphor. glac. puriss.* von beliebiger Concentration trug ich unter Erwärmen auf dem Wasserbade Zinkoxyd ein und bemerkte, dass hiervon nur verhältnissmässig wenig durch die Säure aufgelöst wurde. (Auf 100 g feste Phosphorsäure verbrauchte ich nur 10 g Zinkoxyd.) Etwas ungelöstes Zinkoxyd trennte ich durch Filtration und concentrirte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. Nach 12stündigem Stehen hatten sich schön ausgebildete, wasserhelle Krystalle ausgeschieden, welche nach einigen Tagen die Länge von 1 cm erreichten. Die Mutterlauge hatte bei 16° C. das specif. Gew. 1.51. Diese Krystalle erwiesen sich, nachdem sie durch Abtrocknen mit Filtrirpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit waren, als luftbeständig.

Hr. L. Ditscheiner hatte die Güte, die Krystalle einer Messung zu unterziehen, wobei er zu dem Resultate kam, dass dieselben triklin sind und die in beistehender Figur dargestellte Form zeigen.



Triklin (zweifach schiefprismatisch)

$a : b : c = 1 : 0.62491 : 0.71196.$

XY = 110° 8′ XZ = 92° 38′ YZ = 72° 28′

Beob. Flächen: $100 . 010 . 001 . 111 . 1\bar{1}1 . \bar{1}11 . \bar{1}\bar{1}1 . 011 . \bar{2}10.$

[1]) Gmelin's Handb. d. anorg. Chem. (1875) III, 16.

	Beob.	Ber.
010 . 100 =	69°42′	*
100 . 010 =	107 42	*
100 . 001 =	93 42	*
111 . 001 =	69 27	*
111 . 010 =	49 38	*
111 . 010 =	46 2	45°50′
$\bar{1}11 . \bar{1}\bar{1}1$ =	86 57	87 0
$\bar{1}\bar{1}1 . 001$ =	47 40	47 32
$\bar{1}11 . \bar{1}00$ =	54 50	55 5
$\bar{1}\bar{1}1 . 0\bar{1}0$ =	33 5	33 4
$1\bar{1}1 . 0\bar{1}0$ =	43 5	43 12.

	Beob.	Ber.
$\bar{1}11 . 011$ =	35° 1′	34°27′
001 . 011 =	—	61 17
$\bar{1}11 . 010$ =	59 58	59 56
$\bar{1}11 . \bar{1}00$ =	—	84 8
$\bar{1}11 . 111$ =	56 30	56 14
$\bar{1}11 . 100$ =	106 6	105 52.

	Beob.	Ber.
$\bar{1}11 . 100$ =	82°15′	82°36′
$1\bar{1}1 . \bar{1}\bar{1}1$ =	42 30	42 19
$1\bar{1}1 . 111$ =	90 52	90 58
$1\bar{1}1 . 001$ =	40 40	40 13
$\bar{2}10 . 010$ =	62 18	62 21
$\bar{2}10 . 001$ =	100 28	100 22
$\bar{2}10 . \bar{1}00$ =	47 48	47 57

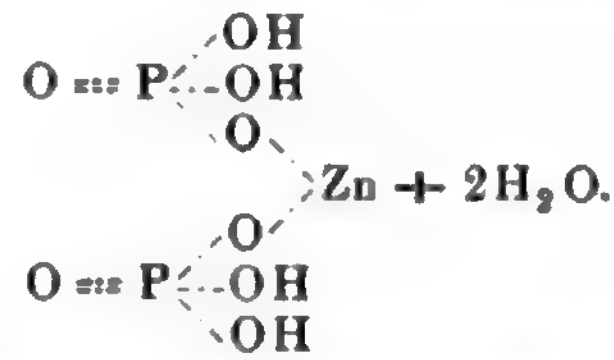
Mit Wasser übergossen, zersetzen sich die Krystalle; von Alkohol und Aether werden sie nicht verändert, von verdünnter Salzsäure jedoch leicht aufgelöst. Bei 100° C. getrocknet, schmelzen die Krystalle an den Kanten und verlieren hierbei 1.15—1.86 pCt. Wasser. Zum Behufe der quantitativen Analyse wurden die Krystalle zerrieben, mit Aether gewaschen, und das Pulver nach 24stündigem Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume in verdünnter Salzsäure gelöst. Das Zink wurde als ZnS und ZnO nach den bekannten Methoden bestimmt, die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ gewogen, und die Wasserbestimmung durch Verbrennen der Substanz mit Bleioxyd ausgeführt.

Wenn man aus den erhaltenen Zahlen eine Formel berechnet, so ergiebt sich, dass ein Theil des vorhandenen Wassers als Krystallwasser, ein anderer Theil aber als Constitutionswasser vorhanden sein muss. Die Zahlen entsprechen am Besten dem zweifachsauren orthophosphorsauren Zinkoxyd mit 2 Mol. Krystallwasser:

$$ZnO . P_2O_5 . 2H_2O + 2H_2O.$$

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
ZnO	27.29	27.39	—	—	27.45
P_2O_5	48.46	48.40	—	—	48.13
H_2O	—	—	24.83	24.68	24.42
					100.00.

Die Constitution dieses Salzes kann ausgedrückt werden durch die Formel:



Uebergiesst man die eben beschriebenen Krystalle mit wenig Wasser (dem 2—3fachen Vol. der Substanz), so zersetzen sie sich, wie oben bemerkt wurde, indem das Wasser Phosphorsäure aufnimmt; es erfolgt Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Diese Substanz ist nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter Salzsäure löslich, verliert, bei 100° getrocknet, 1.58—1.73 pCt. Wasser, und verändert sich selbst bei höherer Temperatur (280° C.) ihrem Aeusseren nach nicht, obzwar sich hierbei ein Gewichtsverlust von 10.03 pCt. ergiebt. Dasselbe Produkt entsteht auch bei Einwirkung von heissem Wasser auf das zweifachsaure phosphorsaure Zinkoxyd.

Die analytischen Daten entsprechen der Formel:

$$10 ZnO . 4 P_2 O_5 . 10 H_2 O.$$

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
ZnO	51.64	52.39	51.66	—	—	—	51.98
P_2O_5	36.68	37.12	36.78	—	—	—	36.45
H_2O	—	—	—	12.50	12.24	11.74	11.57
							100.00.

Mit III. und VI. sind hier die Analysen der mit heissem Wasser erzielten Substanz bezeichnet.

Da diese Substanz nur als ein krystallinisches Pulver erhalten wurde, so ist es mir nicht möglich, auf Grund der gemachten Analysen zu entscheiden, ob dieselbe aus verschiedenen Phosphaten besteht oder aber eine chemische Verbindung ist.

Wien, Laborat. d. Prof. A. Bauer a. d. k. k. techn. Hochschule.

288. Gottlieb Stein: Zur Analyse des Türkischrothöles.

(Eingegangen am 9. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich ist man im Stande, das Türkischrothöl (ricinusölsulfosaures Ammon und pyroterebinsulfosaures Ammon) mit ganz enormen Quantitäten Wasser zu vermischen, ohne dass das Oel dadurch seine früheren Eigenschaften und sein Ansehn verändert. Auf gewöhnliche Weise durch Wasserbestimmung oder durch vergleichende Ausfärbungen

ist es nicht möglich, den wirklichen Werth eines solchen Oeles festzustellen, weshalb sich bisher der Consument einfach auf die Reellität des Fabrikanten verlassen musste.

Es ist mir nun gelungen, eine einfache Methode ausfindig zu machen (ich wende sie schon seit längerer Zeit mit gutem Erfolg an), eine Methode, die gestattet, mit grosser Genauigkeit den wahren Gehalt des Türkischrothöles resp. das ihm absichtlich zugesetzte Wasser zu ermitteln.

In einem Porcellanschälchen von ca. 125 ccm Inhalt wiegt man 10 g Türkischrothöl ab, giebt 75 ccm kalt gesättigte Kochsalzlösung hinzu (26 : 100), und dann 25 g getrocknetes Wachs. Hierauf erhitzt man das Ganze auf dem Dampfbade. Da Türkischrothöl in kochsalzhaltigem Wasser unlöslich ist, so scheidet es sich bald wasserfrei auf der Oberfläche der concentrirten Salzlösung ab und verbindet sich mit dem geschmolzenen Wachs.

Den nachher erstarrten Wachskuchen befreit man mittelst Filtrirpapier von anhaftender Kochsalzlösung, trocknet über Schwefelsäure und wiegt. Nach Abzug des Wachses ergiebt sich sehr einfach der Gehalt an Türkischrothöl.

So untersuchtes, nach der vorzüglichen Vorschrift von A. Müller-Jacobs [1]) selbst dargestelltes Türkischrothöl enthielt davon 83.3 pCt.

Türkischrothölproben von sechs verschiedenen Fabriken enthielten folgende Procente Türkischrothöl:

Baerlein & Cie. Manchester	C. Breuer Mülhausen	L. Javal Frères Hamburg
61.4 pCt.	63.1 pCt.	73.5 pCt.
J. M. Sumner & Cie. Manchester	O. Wolf Elberfeld	R. Ziegler & Cie. Zürich
50.5 pCt.	71.9 pCt.	77.5 pCt.

Kattundruckerei Hilden, den 31. Mai 1879.

289. R. Otto: Constitution des Sulfotoluids.

[Aus d. chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Von den vier isomeren Sulfonen des Toluols, welche den heutigen Ansichten von der Constitution der aromatischen Verbindungen gemäss existiren können, ist bislang nur ein einziges bekannt; es ist dieses die Verbindung, welche zuerst von Deville i. J. 1842 durch Behandlung von Toluol mit rauchender Schwefelsäure erhalten [2]), dann

---

[1]) Musterzeit. 1878, No. 33, S. 259; 35 S. 273. Jahres-Ber. d. chem.-Techn. 1878, S. 1127.

[2]) Ueber Tolubalsam, Ann. Chem. Pharm. XLIV, 304.

1870 von R. Otto und A. Gruber durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Toluol in grösseren Mengen dargestellt und näher untersucht worden ist[1]). Dasselbe Sulfon erhielten A. Michael und A. Adair[2]) aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid, sowie H. Beckurts und R. Otto[3]) aus dem Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure und Toluol vermittelst Aluminiumchlorid.

Aus der Synthese der Verbindung aus Toluol und Paratoluolsulfonsäure war bewiesen, dass in ihr die Methylgruppe eines Toluolrestes gegenüber der Gruppe SO_2 die Parastellung einnehmen musste; ob sich auch die Methylgruppe des zweiten Toluolrestes zu der Gruppe SO_2 in derselben Stellung befinde, also die fragliche Verbindung eine Diparaverbindung sei, stand noch dahin, wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass diese Annahme einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit hatte, nachdem von Michael und Adair nachgewiesen war, dass dasselbe Sulfon, welches aus Paratoluolsulfonsäure und Benzol entsteht, sich auch aus Toluol und Benzolsulfonsäure erzeugen lässt. Es ist mir nun gelungen, den experimentellen Beweis dafür zu liefern, dass in der That das bekannte Sulfotoluid eine Diparaverbindung ist. Dasselbe entsteht nämlich durch Oxydation des Toluolsulfürs, welches, dem Paratoluolsulfhydrat entsprechend, das Diparatoluolsulfür repräsentirt.

Diparatoluolsulfür. Man erhält die Verbindung bequem nach der von Kekulé[4]) zuerst für die Ueberführung des Benzolsulfhydrats in Benzolsulfür angewandten Methode, durch trockene Destillation des Bleimercaptids des Paratoluolsulfhydrats, wie ich schon früher angegeben habe[5]). Das rohe, partiell in der Kälte erstarrende Destillat wird zur Entfernung von Toluolsulfhydrat mit wässeriger Kalilauge erwärmt und das darin Unlösliche, bei gewöhnlicher Temperatur eine harte, krümelige, schwach gelbliche Masse, zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Die reine Verbindung bildet kleine weisse Nadeln, die, wenn sie aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisiren, sich blumenkohlartig gruppiren, ist reichlich in heissem Alkohol und Benzol, auch

---

[1]) Ueber Sulfotoluid, ibid. CLIV, 193.

[2]) Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone, diese Berichte X, 583 u. XI, 116.

[3]) Synthese aromatischer Sulfone aus den Chloranhydriden von Sulfonsäuren und Kohlenwasserstoffen vermittelst Aluminiumchlorid, ibid. XI, 472 und 2066.

[4]) Zeitschrift für Chemie, N. F. III, 193.

[5]) R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür, Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 101. Das Sulfhydrat war nach meiner Methode aus dem Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure vermittelst Zinkstaub dargestellt (vgl. diese Berichte IX, 1587 und X, 939.)

in siedendem Eisessig und in Aether, nicht in Wasser löslich, schmilzt bei 56—57° und destillirt über 300° unzersetzt [1]).

0.2645 g des Sulfürs gaben 0.7596 g Kohlensäure und 0.1614 g Wasser, entsprechend 78.3 pCt. Kohlenstoff und 6.8 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} S$ verlangt 78.5 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff.

Diparatoluolsulfon. Die Oxydation des Sulfürs zu seinem Sulfon geht leicht und ganz glatt durch Anwendung der berechneten Menge von Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung von Statten.

5 Th. Sulfon wurden mit ungefähr 150 Th. Acetum concentratum (Pharm. Germ.) erhitzt und der Flüssigkeit, worin sich ein Theil des Sulfürs als Oel ungelöst befand, nach und nach 5 Th. Kaliumpermanganat unter fortwährendem Schütteln hinzugefügt. Die Oxydation war in wenigen Minuten beendigt. Nach dem Erkalten wurde das Manganhyperoxyd abfiltrirt und ihm durch absoluten Alkohol das beigemengte Sulfon entzogen. Die essigsaure Flüssigkeit enthielt nur noch sehr geringe Mengen der Verbindung, welche beim Abdestilliren der Essigsäure zurückblieben. Das so dargestellte Solfotoluid schmolz bei 158°, siedete bei 404.6—405.2° (bei 713.9 mm B., red. auf 0°) ohne Zersetzung [2]) und besass überhaupt alle die Eigenschaften, welche der bekannten auf oben angegebenen Weise dargestellten Verbindung zugeschrieben worden sind.

Bei der Elementaranalyse lieferten:

0.1933 g des Sulfons 0.4835 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser, entsprechend 68.2 pCt. Kohlenstoff und 6.0 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} S$ verlangt 68.3 pCt. Kohlenstoff und 5.7 pCt. Wasserstoff.

Mit der Ermittelung der günstigsten Bedingungen für die Ueberführung des Diparatoluolsulfürs in das noch unbekannte Sulfoxyd und der Feststellung der Eigenschaften dieser Verbindung bin ich noch beschäftigt.

---

[1]) Die Verbindung, welche ich früher nur in sehr geringer Menge unter Händen hatte, bildete ein Oel, welches beim Stehen im Exsiccator nach und nach zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die aus der Lösung im Alkohol sich in kleinen, bei 42° schmelzenden Krystallen abschied, deren Analyse 75.2 pCt. Kohlenstoff und 6.9 pCt. Wasserstoff ergab. Der Körper ist vermuthlich durch Toluoldisulfid — aus dem beigemengten Toluolsulfhydrat durch Oxydation entstanden — verunreinigtes Toluolsulfür gewesen. Ich bemerke, dass derselbe schon in der citirten Abhandlung nicht als eine reine Verbindung angesprochen wurde.

[2]) Nach einer gütigen Bestimmung von Hrn. J. M. Crafts mittelst seines Luftthermometers (vergl. dessen Abhandlung: *Sur une nouvelle forme de thermomètre à air, Annal. de Chimie et de Physique* 5. *série t. XIV*, 1878.)

290. C. Liebermann u. S. Hamburger: Ueber die Formel des Quercitrins und des Quercetins.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Ueber das Quercitrin und Quercetin liegt bereits eine umfangreiche Literatur vor, zu der namentlich auch die weite Verbreitung beider Farbstoffe im Pflanzenreich Anlass gegeben hat. So fanden Chevreul, Rigaud, Bolley, Hlasiwetz u. A. Quercitrin im Quercitron, Rochleder in den Kastanienblüthen, Rochleder und Hlasiwetz in den Kapern, Wagner im Hopfen, Filhol in grünen Blättern, Stein in chinesischen Gelbbeeren, namentlich aber bildet das Quercetin den sauren Bestandtheil einer Reihe Farbstoffglykoside: des Quercitrins, Queräscitrins, Rutins, Robinins u. A. Die vorliegenden zahlreichen Arbeiten haben indessen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, für diese Verbindungen zu einer sehr grossen Zahl verschiedener Formeln geführt, ohne dass eine der Letzteren zu definitiver Annahme gelangt wäre.

Beobachter	Formeln des Quercitrins
Bolley	$C_{16}H_{18}O_{10}$
Rigaud	$C_{36}H_{40}O_{21}$ und $C_{36}H_{38}O_{21}$
Hlasiwetz	$C_{35}H_{36}O_{20} + xaq$ $C_{29}H_{30}O_{17}$ $C_{33}H_{30}O_{17}$
Stein	$C_{18}H_{20}O_{10}$
Zwenger und Dronke	$C_{19}H_{18}O_{10}$
Löwe	$C_{15}H_{16}O_{9}$.

Beobachter	Formeln des Quercetins
Rigaud	$C_{24}H_{20}O_{11}$ und $C_{24}H_{18}O_{11}$
Wurtz	$C_{26}H_{20}O_{12}$
Gerhardt	$C_{26}H_{16}O_{10}$
Hlasiwetz	$C_{23}H_{16}O_{10}$ und $C_{27}H_{18}O_{12}$
Stein	$C_{20}H_{14}O_{9}$
Zwenger und Dronke	$C_{26}H_{20}O_{12}$
Löwe	$C_{15}H_{12}O_{7}$
Latour und Magnier	$C_{27}H_{20}O_{12}$.

Aus einer derartigen Mannigfaltigkeit von Formeln möchte man vielleicht auf eine sehr bedeutende Divergenz in den analytischen Befunden der einzelnen Forscher schliessen. Diese ist indessen hier keineswegs in besonders hervorragendem Grade vorhanden; vielmehr zeigt sich hier nur einmal recht deutlich, wie willkührlich und wenig nutzbringend für so hoch zusammengesetzte Moleküle die Aufstellung von Formeln ist, wenn diese sich nur auf die Analyse der Substanz und höchstens einiger Zersetzungsprodukte stützen.

Jedoch schien uns die Erfolglosigkeit in der Formulirung dieser, sowie mancher anderen Substanzen, nicht sowohl in der Natur der Verbindungen als darin begründet zu sein, dass man die einzelnen Verbindungen nicht weit genug durch solche Derivate hindurch verfolgt hat, welche eine vielfache Controlle der Formel zulassen. Da nun einerseits jede spätere Aufklärung der interessanten Farbstoffgruppe zu der das Quercitrin und Quercetin gehören von der Lösung der Vorfrage nach ihrer wahren Formel abhängt, und wir uns andrerseits zu überzeugen wünschten, wie weit der mehr empirische, von dem Einen von uns und Hörmann bei den Gelbbeerenfarbstoffen zur Aufklärung der Formeln eingeschlagene Weg ferner nutzbringend gemacht werden könnte, so haben wir eine Reihe, den mit den Gelbbeerfarbstoffen angestellten ganz ähnlicher Versuche in der Gruppe des Quercitrons ausgeführt. Wir haben dabei in der That, wie die folgende Darlegung zeigen soll, unser Ziel die empirischen (nicht die molekularen) Formeln möglichst zu begründen, mit verhältnissmässiger Leichtigkeit erreicht.

Da bekanntlich, namentlich in älteren Arbeiten über natürlich vorkommende Verbindungen, einander nur ähnliche Substanzen oft für identisch erklärt worden sind, so haben wir der Begrenzung unserer Aufgabe wegen zunächst nur das Quercitrin und Quercetin aus Quercitron untersucht. Um aber wenigstens zur Beurtheilung der Ansicht von Hlasiwetz, dass in verschiedenen Quercitronrinden Quercitrine mit verschiedenem Zuckergehalt und verschiedenen Zuckerarten vorkämen, Anhaltspunkte zu gewinnen, haben wir unsere Untersuchung auf eine Reihe von Quercitronsorten ausgedehnt.

Wir wollen im Folgenden die von uns benutzten Quercitrine durch Buchstaben bezeichnen:

A, B und C sind aus drei verschiedenen, von einer hiesigen Handlung bezogenen Rinden von uns selbst dargestellte,

D aus der Fabrik von Trommsdorff } bezogene
E - - - - - Schuchardt }

und von uns weiter gereinigte Quercitrine.

Es mag gleich hier bemerkt werden, dass alle fünf Substanzen sich ihrem Aeussern nach und, soweit sie vergleichend untersucht wurden, der Elementaranalyse und der Qualität und Quantität ihrer Spaltungsprodukte nach als identisch erwiesen.

Auf die Reinheit des Quercitrins als Ausgangspunkt für die weiteren Verbindungen musste überall der Hauptnachdruck gelegt werden. Zu seiner Darstellung folgten wir der Methode von Zwenger und Dronke, indem wir die Rinde 6 Stunden lang mit dem 5—6 fachen 85 pCt. Alkohols am aufsteigenden Kühler auskochten, aus dem Filtrat die Hälfte des Alkohols abdestillirten, nach Zusatz von nicht zu

wenig Eisessig mit alkoholischer Bleiacetatlösung[1]) die Verunreinigungen ausfällten, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleiten, und die alkoholische Lösung zur Trockene abdampften. Das rückständige Quercitrin wurde mit Alkohol aufgenommen, mit Wasser gefällt und 4—5 Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Quercitrin, $C_{36}H_{38}O_{20}$. Das Quercitrin wird dabei in deutlichen, sehr schwach hellgelb gefärbten, silberglänzenden Nädelchen oder sehr gestreckten Blättchen, übrigens mit den oft beschriebenen Eigenschaften erhalten. Für die Analyse wurde es mindestens einen Tag lang bei 125—130° und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Bei 165° zu trocknen, wie es Zwenger und Dronke thaten, hielten wir für unzulässig, da, wie uns ein directer Versuch zeigte, so getrocknetes Quercitrin sich nichtmehr vollständig in kochendem Wasser löst und daher theilweis zu Quercetin und Zucker zersetzt ist.

Bei der Analyse wurde:

	Gefunden		Berechnet
	A	D	
C	54.46 pCt.	54.27 pCt.	54.68 pCt.
H	5.04 -	5.11 -	4.81 -

Die Zusammensetzung stimmt gut mit der von Hlasiwetz für richtig getrocknetes Quercitrin[2]) und mit der von Rigaud[3]) gefundenen bis zu einer mittleren Abweichung von weniger als 1 pCt. Kohlenstoff überein. Rigaud nimmt die Formel $C_{36}H_{40}O_{21}$ an.

Quercetin, $C_{24}H_{16}O_{11}$. Es wurde aus ganz reinem Quercitrin durch mehrstündiges Kochen der wässrigen Lösung mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich dabei das Quercetin als schön citronengelbes, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, unter fast vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit aus.

Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen anhaltend bei 130° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet
	A	D	
C	59.80	59.69	60.00
H	3.61	3.51	3.33.

Die Analysen stimmen mit den meisten vorhandenen, namentlich denen von Rigaud, Hlasiwetz und Zwenger und Droncke mit einer mittleren Abweichung von $\pm \frac{1}{2}$ pCt. im Kohlen- und Wasserstoffgehalt überein. Rigaud hat hieraus für das Quercetin schon die

[1]) Ein Ueberschuss von Bleiacetat muss möglichst vermieden und der Bleiniederschlag mit essigsäurehaltigem Wasser ausgekocht werden, um grössere Verluste durch mitgefälltes Quercitrinblei zu vermeiden.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 112, 110.

[3]) Ebendaselbst 90, 292.

der unsern sehr nahestehenden Formeln $C_{24}H_{20}O_{11}$ und $C_{24}H_{18}O_{11}$ berechnet.

Unsere Formeln des Quercitrins und Quercetins gründen sich namentlich auch auf die Resultate der quantitativen Spaltungsversuche. Dabei muss man natürlich von reinem, sorgfältig getrocknetem Quercitrin ausgehen, und auch das gewonnene Quercetin nur nach vollständigem Trocknen, bei 130°[1]) wägen. Der Zucker wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt und als Isodulcit berechnet.

Die wie oben bezeichneten Quercitrine verschiedener Herkunft ergaben:

	Berechnet Quercetin	Isodulcit
A'	62.03 pCt.	— pCt.
A	60.84	46.30
C	61.01	45.99
D'	61.87	—
D	60.88	46.52
B	60.95	46.51
E	60.93	46.53
	Mittel 61.21 pCt.	Mittel 46.37 pCt.

Diese Spaltungsresultate stimmen sehr gut mit der Formel

$$C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = 2C_6H_{14}O_6 + C_{24}H_{16}O_{11}$$

überein, welche 60.76 pCt. Quercetin und 46.08 pCt. Isodulcit verlangt.

Zu nahezu denselben Zahlen gelangt Rigaud, welcher im Mittel zahlreicher Versuche 61.44 pCt. Quercetin und 44.35 pCt. Zucker erhält. Bei der Berechnung des Letzteren hat Rigaud übrigens das Reductionsverhältniss des Traubenzuckers zu Fehling'scher Lösung zu Grunde gelegt, während das des Isodulcits thatsächlich etwas geringer ist und auch Rigaud selbst ein solches, den übrigen am Isodulcit gemachten Beobachtungen fast ganz entsprechendes, gefunden hat.[2]) Die Umrechnung auf das berichtigte Reductionsvermögen ergiebt als Mittel auch von Rigauds Versuchen 46.66 pCt. Isodulcit. Rigaud hat indessen von den unseren abweichende Spaltungsgleichungen nämlich:

$$C_{36}H_{40}O_{21} + 2H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2C_6H_{12}O_6} + C_{24}H_{20}O_{11} \text{ und}$$

$$C_{36}H_{38}O_{21} + 5H_2O = \underset{\text{Rigaud's Zucker}}{C_{12}H_{30}O_{15}} + C_{24}H_{18}O_{11}$$

aufgestellt, weil er seinem Zucker, den er, wie es scheint, als ein Hydrat des Traubenzuckers ansah, eine andere Formel zuschreibt. Bei der fast vollkommenen Uebereinstimmung zwischen Rigaud's

---

[1]) In den ersten Versuchen (A' und D') ist durch nicht genügende Beachtung dieses Umstandes die Zahl für das Quercetin etwas zu hoch ausgefallen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 90, 299.

und unseren Resultaten bezüglich der Zusammensetzung des Quercitrins und Quercetins und der Quantität der Spaltungsprodukte ist es aber nicht mehr verständlich, dass hier zwei so verschieden (im Kohlenstoffgehalt um 5 pCt. abweichend) zusammengesetzte Zucker enthalten sein sollen. Wir haben daher ferner zu grösserer Sicherheit aus unseren Quercitrinen, welche die obigen Spaltungsresultate ergeben hatten, den Zucker in Substanz dargestellt, und uns überzeugt, dass er stets, wie dies auch die von Berend in dem Laboratorium des Einen von uns ausgeführten Versuche schon früher gezeigt hatten, Isodulcit ist. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse des Zuckers ausgeführt, welche ergab:

		Ber. f. $C_{12}H_{14}O_6$
C	39.22	39.56
H	7.78	7.68.

Bei diesen Versuchen, welche naturgemäss ganz scharfe quantitave Resultate nicht liefern können, wurden noch 39 pCt. vom Quercitrin an ganz reinem Isodulcit erhalten.

Auch die Eigenschaften von Rigaud's Zucker stimmen gut mit Isodulcit überein, da die Angaben von Zamminer, dass Rigaud's Zucker die Polarisationsebene nicht drehe, aus dem geringen Drehungsvermögen des Isodulcits und einer möglichen Verunreinigung mit kleinen Mengen einer entgegengesetzt drehenden Substanz leicht erklärlich sind. Sehr auffallend bleibt aber der Befund von Rigaud's Elementaranalysen des Zuckers, welche nur 34.5 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt. Wasserstoff ergaben. Indessen lassen Rigaud's eigene Angaben, dass sein Zucker erst nach 5—6 Tagen krystallisirte, eine hellgelbe Farbe besass, beim Abdampfen der wässerigen Lösung einen auffallenden Geruch nach gebranntem Zucker entwickelte, sowie der Umstand, dass er ihn nicht aus absolutem Alkohol umkrystallisirte, was wir zur Reinigung des Isodulcits stets sehr nothwendig fanden, den Schluss zu, dass dieser sonst sehr sorgfältige Experimentator einen unreinen Zucker in Händen hatte. Die Bestätigung unserer Schlussfolgerung ergab ein directer Versuch, bei welchem der Zucker nur nach den Angaben von Rigaud gereinigt wurde. Dieser Zucker zeigt alle von Rigaud angegebenen Eigenschaften und lieferte, obwohl er sich als ganz trocken erwies und nur 0.8 pCt. Asche enthielt, bei der Analyse den Rigaud'schen Zahlen entsprechend 35.31 pCt. Kohlenstoff und 7.53 pCt. Wasserstoff.

Wir haben unsere Ansicht über Rigaud's Zucker hier um so mehr hervorheben zu müssen geglaubt, als Hlasiwetz, welcher später den Isodulcit im Quercitrin auffand, wesentlich durch Rigaud's Versuche zu der Annahme einer Verschiedenheit der Zucker in aus verschiedenen Quercitronrinden stammenden Quercitrinen gelangte. Die zweite Behauptung Hlasiwetz's dass die Zuckermengen der

einzelnen Quercitrine wechselnde seien, gewinnt durch unsere Versuche gleichfalls nicht an Wahrscheinlichkeit; wir vermögen indess die Analysen eines Quercitrins von Hlasiwetz, welches ihm 28 bis 29 pCt. Zucker ergab, nicht zu widerlegen. Indessen lässt sich aus Hlasiwetz' Abhandlung nicht deutlich ersehen ob dieses Quercitrin auch sicher aus Quercitronrinde gewonnen war.

Hier verdient noch die Behauptung Löwe's, dass das Quercitrin nicht ein Glykosid, sondern ein Hydrat des Quercetins sei, Berichtigung. Löwe drückt das Verhältniss von Quercitrin zu Quercetin durch die Gleichung

$$C_{15}H_{16}O_9 = C_{15}H_{12}O_7 + 2H_2O$$

aus. Nach den vorstehenden Versuchen kann von einer solchen Auffassung allerdings keine Rede mehr sein; da sich aber Löwe auf einen Versuch stützt, bei welchem er durch zehntägiges Erhitzen von Quercitrin mit Wasser auf 110° die Umwandlung in Quercetin ohne Zuckerabspaltung bewerkstelligt haben will, so fühlten wir uns zu einer Wiederholung desselben verpflichtet. Diese ergab uns ein der Behauptung Löwe's durchaus widersprechendes Resultat. Der Versuch wurde mit genau gewogenen Mengen Quercitrin angestellt, und nach beendetem Erhitzen der Rohrinhalt, welcher aus einem Niederschlag und einer gelben Flüssigkeit bestand, untersucht. Der Niederschlag erwies sich als unverändertes Quercitrin; er war in kochendem Wasser vollkommen löslich, ergab bei der Spaltung 60.88 pCt. Quercetin auf 46.52 pCt. Isodulcit und betrug 96.7 pCt. des angewendeten Quercitrins; die Flüssigkeit musste schon wegen der sehr geringen Löslichkeit des Quercetins in Wasser im Wesentlichen als eine Lösung von Quercitrin angesehen werden. Da indessen die gelbe Farbe doch auf stattgehabte geringe Zersetzung hindeutete, so wurde das Filtrat ohne Weiteres mit etwas verdünnter Schwefelsäure gekocht und darauf die Menge des sich ausscheidenden Quercetins und des in Lösung befindlichen Isodulcits bestimmt; auch hier standen die gefundenen Mengen in dem relativen Gewichtsverhältniss wie im Quercitrin und betrugen, auf Quercitrin berechnet, 3.2 pCt. des angewandten Quercitrins. Im Ganzen wurden also 99.9 pCt. Quercitrin, wovon höchstens 1—2 pCt. in die gewöhnlichen Spaltungsprodukte zerlegt sein konnten, zurückgewonnen. Das Quercitrin wird also unter diesen Bedingungen überhaupt kaum zerlegt.

Hierdurch verlieren auch Löwe's Schlüsse, dass Rutin und Robinin gleichfalls keine Glykoside seien, ihre Bedeutung.

Zur weiteren Controlle der Formeln der Quercitronfarbstoffe sind wir zunächst von dem einfacher zusammengesetzten Quercetin ausgegangen.

Acetylquercetin, $C_{24}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_2$. Dasselbe wurde sowohl seines grösseren Krystallisationsvermögens halber, als zur Fest-

stellung der im Quercetin enthaltenen Hydroxylzahl dargestellt. Es entsteht sehr leicht beim Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen, weissen Nadeln, welche bei 196—198° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
C	59.31	59.41 pCt.	59.57 pCt.
H	3.88	3.80 -	3.55 - .

Die Zahl der Hydroxyle, welche die Analyse nicht erkennen lässt, konnte sehr leicht nach dem Verfahren von H. Schiff ermittelt werden. Gefunden 19.34 pCt. pyrophosphorsaure Magnesia; für zwei Acetyle berechnet 19.68 pCt.

Bibromquercetin, $C_{24}H_{14}Br_2O_{11}$. Durch Zutröpfeln von zwei Theilen Brom zu drei Theilen mit Eisessig angeschlemmten Quercetins. Nach 24 Stunden, wenn die meiste Bromwasserstoffsäure entwichen ist, wird mit sehr verdünntem Alkohol ausgewaschen, auf Porzellan abgesaugt und aus Eisessig haltendem Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe Nädelchen.

	Gefunden		Berechnet
C	44.61	44.49 pCt.	45.15 pCt.
H	2.43	2.37 -	2.19 -
Br	24.77	— -	25.08 - .

Bibromacetylquercetin, $C_{24}H_{12}Br_2(C_2H_3O)_2O_{11}$. Weisse, um 218° schmelzende Nadeln.

	Gefunden		Berechnet
C	46.34	—	46.54 pCt.
H	2.77	—	2.49 -
Br	21.69	21.98 pCt.	22.16 - .

Quercetinnatrium, $C_{24}H_{14}Na_2O_{11}$. Bereits früher von Hlasiwetz dargestellt, der 8 pCt. Natrium fand. Wir fanden 9.13 pCt. Natrium; berechnet 8.78 pCt.

Im Quercetin sind also 2 Hydroxyle enthalten.

Vom Quercitrin stellten wir folgende Derivate dar:

Tetrabromquercitrin, $C_{36}H_{34}Br_4O_{20}$. Der Versuch zur Gewinnung eines Substitutionsprodukts war beim Quercitrin insofern von Interesse, als dessen Spaltung dann eine neue Controlle der Formel des Glycosids geben musste. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung schien indessen gering, weil ein Zerfall des Glycosids schon während der Substitution durch die sich entwickelnde Bromwasserstoffsäure wahrscheinlich war. Dieser Zerfall lässt sich aber, wenn man wie beim Quercetin verfährt und für gute Abkühlung sorgt, merkwürdigerweise ganz vermeiden. Für die Darstellung wurde ein Ueberschuss von Brom angewandt. Die hellgelbe, krystallinische Masse wurde aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist umkrystallisirt.

	Gefunden			Berechnet
C	38.42	—	pCt.	39.06 pCt.
H	3.19	—	-	3.07 -
Br	28.82	28.74	-	28.93 - .

In Alkali löst sich die Verbindung mit braungelber Farbe.

Um uns zu überzeugen, dass die Verbindung noch ein Glycosid sei, wurde sie, in Wasser suspendirt, mit verdünnter Schwefelsäure 2—3 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es schied sich eine unlösliche Substanz aus; die Lösung enthielt Zucker.

Dass dieser Zucker unveränderter Isodulcit sei, zeigte die Darstellung desselben in Substanz. Es wurden nach dem Umkrystallsiren noch 27.4 pCt. in schönen Krystallen erhalten, die unten folgende Spaltungsgleichung erfordert 32.9 pCt. Ein genauerer Spaltungsversuch, bei dem der Isodulcit mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt wurde, ergab 32.60 pCt. Isodulcit und 72.28 pCt. Tetrabromquercetin. Die Spaltungsgleichung, welche für das Substitutionsprodukt genau analog der für das ursprüngliche Glycosid nach dem Chema:

$$C_{36}H_{34}Br_4O_{20} + 3H_2O = 2C_6H_{14}O_6 + C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$$

verläuft, verlangt 32.91 pCt. Isodulcit und 71.97 pCt. Tetrabromquercetin.

Tetrabromquercetin, $C_{24}H_{12}Br_4O_{11}$. Gelbe Nädelchen.

	Gefunden			Berechnet
C	35.42	—	pCt.	36.18 pCt.
H	1.88	—	-	1.51 -
Br	40.11	40.03	-	40.20 - .

Tetrabrombiacetylquercetin, $C_{24}H_{10}Br_4(C_2H_3O)_2O_{11}$. Durch Acetyliren aus der vorigen Verbindung behufs Erlangung schärferer Zahlen dargestellt. Hübsche weisse, bei etwa 226—228° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Br	36.32 pCt.	36.36 pCt.
C	37.89 -	38.18 -
H	2.04 -	1.82 - .

Quercitrinkalium, $C_{36}H_{36}K_2O_{20}$. Diese Verbindung wurde dargestellt um die Aciditätsgrösse des Quercitrins kennen zu lernen. Sie entsteht bei Zusatz einer kalten Lösung von alkoholischem Kali zu einer kaltgesättigten alkoholischen Quercitrinlösung als gelber Niederschlag, den man sehr schnell absaugen, mit Alkohol auswaschen und im Luftpumpenexsiccator trocknen muss, um Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden. Einmal trocken hält sich die Verbindung auch bei längerem Erhitzen auf 125° gut.

	Gefunden		Berechnet
K	9.53	9.34 pCt.	9.01 pCt.

Mit Säuren liefert sie in der Kälte Quercitrin.

Hieraus ergiebt sich, dass das Quercitrin noch die gleiche Zahl von durch Kalium ersetzbaren, also sauren Hydroxylwasserstoffen wie das ihm zu Grunde liegende Quercetin enthält. Dies erscheint schwer erklärlich, wenn man in den Glycosiden die Zuckerreste mittelst der Hydroxylsauerstoffe ätherartig an die Säurereste gebunden annimmt, weil danach die Glycoside eine verminderte Anzahl saurer Hydroxyle haben sollten. Der vollständig analoge Fall beim Xanthorhamnin hat den Einen von uns bereits damals[1]) veranlasst, darauf hinzuweisen, dass an der Salzbildung der Glycoside vielleicht zum Theil die Zuckerhydroxyle betheiligt sind. Metallverbindungen sind ja bereits von verschiedenen Zuckerarten bekannt. Ein Versuch, den wir mit dem Isodulcit anstellten, verleiht jedenfalls für das Quercitrin und Xanthorhamnin der ausgesprochenen Ansicht ziemliche Wahrscheinlichkeit. Wir erhielten nämlich unter der Quercitrin- und Xanthorhamninkaliumbildung ganz ähnlichen Bedingungen eine Natriumverbindung des Isodulcits und ferner geben alkoholische Lösungen des Isodulcits mit alkoholischen Bleiacetat eine flockige Fällung von Isodulcitblei.

Isodulcitnatrium, $C_6H_{12}Na_2O_6$, fällt als weisses krystallinisches Pulver auf Zusatz alkoholischer Natriumalkoholatlösung zur kaltgesättigten Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol. Es lässt sich mit absolutem Alkohol gut auswaschen, muss aber genau wie das Quercitrinkalium möglichst schnell abgesaugt und in der Luftleere getrocknet werden. Die exsiccatortrockne Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
Na	20.44	20.52 pCt.	20.35 pCt.

Aus dem Vorstehenden ergeben sich die Formeln $C_{24}H_{14}O_9(OH)_2$ für das Quercetin und

$$C_{24}H_{14}O_9\begin{matrix} \diagup O \cdots C_6H_{12}O_4 \diagdown \\ \diagdown O \cdots C_6H_{12}O_4 \diagup \end{matrix} O$$

für das Quercitrin, und einige Beziehungen dieser Farbstoffe zu denen der Gelbbeeren. Die Formeln des Rhamnetins, $C_{12}H_{10}O_5$, resp. $C_{24}H_{18}O_{10}$[1]) und Quercetins, $C_{24}H_{16}O_{11}$, sind offenbar einander nahe verwandt. Der auffallende Unterschied in der Löslichkeit des Xanthoramnins und des Quercitrins (das Erstere ist in Wasser zerfliesslich, das Zweite in der Kälte schwerlöslich), während doch beide sehr ähnliche Farbstoffe und denselben Zucker enthalten, erklärt sich jetzt daraus, dass auf die gleiche Menge Farbstoff (je 1 Mol. von 24 At. Kohlenstoff gerechnet) im Xanthorhamnin 4, im Quercitrin nur

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 196, 336. Ein gleiches gilt vielleicht auch für die Ruberythrinsäure und andere Glycoside.

[1]) Siehe Ann. Chem. Pharm. 196, 336.

2 Isodulcitmoleküle kommen, und die grössere Zahl derselben dann dem Glykosid eine grössere Löslichkeit als die kleinere verleihen muss.

Berlin, Org. Laborat. d. Kgl. techn. Hochschule.

291. H. Köhler: Ueber Quecksilberchlorojodid.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das Quecksilberchlorojodid, $HgClJ$ oder $HgCl_2 . HgJ_2$, ist schon mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, ohne dass bis heute seine Existenz zweifellos festgestellt worden war. Es schien mir um so wünschenswerther, diesen Gegenstand aufzunehmen, als dadurch ein weiterer Beweis geliefert werden konnte für die Richtigkeit der Annahme, dass zwischen den Verbindungen des zweiwerthigen Quecksilbers mit den Halogenen Beziehungen der Isomorphie statthaben, für welche der experimentelle Beweis bislang nur theilweise erbracht war.

Die ersten Angaben über Verbindungen des Quecksilberchlorids mit Quecksilberjodid machen Liebig[1]) und Boullay[2]). Ersterer erhielt durch Sättigen einer zum Sieden erhitzten Lösung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberjodid beim Erkalten weisse, farrenkrautförmige Krystalle, von der Zusammensetzung $2HgCl_2 + HgJ_2$. Nach Boullay indess giebt die mit Quecksilberjodid in der Siedhitze völlig gesättigte Sublimatlösung beim Erkalten ein gelbes Pulver, von der Zusammensetzung $HgCl_2 + HgJ_2$, welches sich bald unter Abscheidung von Quecksilberjodid roth färbt. Larrocque[3]) erhielt gelegentlich eine ähnliche Verbindung, welche in theils rothen, theils gelben, indessen bald roth werdenden Nadeln sublimirt. Durch Kochen von Calomel mit überschüssigem Jod und viel Wasser gelang es Selmi[4]) eine durch Chlorjod gefärbte Flüssigkeit zu erhalten, welche beim Erkalten kleine, gelbe, in einigen Tagen rothwerdende Krystalle absetzte. Dieselben erhalten nach Riegel[5]) 46 pCt. HgJ_2 und 54 pCt. $HgCl_2$, was sehr annähernd auf die Formel $HgJ_2 + 2HgCl_2$ stimmen würde. Zuletzt giebt Oppenheim[6]) an, dass es ihm nicht gelungen sei, durch Krystallisirenlassen einer Lösung von 1 Mol. Quecksilber-

[1]) Schweiger, Journ. XLIX, 252.

[2]) Ann. Chim. Phys. XXXIV, 340

[3]) N. J. Pharm. IV, 15.

[4]) L'Instit. 1844, No. 523.

[5]) Jahrb. f. prakt. Pharm. XI, 396.

[6]) Diese Berichte II, 571.

jodid und 1 Mol. Sublimat in Aceton oder Aether, ein Quecksilberchlorojodid darzustellen

Bei den nachfolgenden Untersuchungen hat mich Hr. Stud. Hellebrekers mit Ausdauer und regem Interesse unterstützt. Ich sage ihm dafür an dieser Stelle meinen besten Dank. Da Boullay angiebt, eine Verbindung von der Zusammensetzung $HgJ_2 + HgCl_2$ erhalten zu haben, so wiederholten wir zunächst dessen Versuch, und zwar in der Weise, dass wir eine beliebige Menge Quecksilberjodid mit einem Ueberschuss von Sublimatlösung während etwa 12 Stunden am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden erhitzten. Die Temperatur der Flüssigkeit muss dabei mindestens 150° betragen haben, denn das noch ungelöste Quecksilberjodid hatte bereits eine rein gelbe Farbe angenommen. Es löste sich übrigens nur zum weitaus geringsten Theil, während der ungelöste Theil krystallinische Structur annahm, sonst aber völlig unverändert blieb. Die heissfiltrirte Lösung schied beim Erkalten entsprechend der Angabe von Boullay ein gelbes Pulver aus, das alsbald roth wurde. Unter dem Mikroskop erwies sich dieses rothe Produkt als völlig homogene Krystallmasse, und bei der Analyse lieferte es Zahlen, die mit der Formel Hg Cl J in guter Uebereinstimmung standen. Wir können somit Boullay's Beobachtung über die Zusammensetzung seines Produkts bestätigen. Dagegen gelang es uns auf diese Weise nicht, die von Liebig beschriebenen farrenkrautartigen Krystalle zu erhalten.

Das Quecksilberchlorojodid lässt sich nach der Methode von Boullay nur in kaum nennenswerthen Mengen erhalten. Wir versuchten deshalb durch Auflösen von gleichen Molecülen Quecksilberchlorid und Sublimat in Alkohol oder Aether das Ziel zu erreichen, jedoch ohne Erfolg. Neben gelben Krystallen von Chlorojodid erhielten wir bei der freiwilligen Verdunstung stets noch rothe von Jodid, und weisse von Chlorid, deren Trennung auf keine Weise gelang.

Bei Anwendung von Druck und höherer Temperatur erreichten wir indessen unsern Zweck vollständig. Wir verfuhren dabei nach folgenden zwei Methoden:

I. 4.5 g (1 Mol.) Quecksilberjodid wurden mit 2.7 g (1 Mol.) Quecksilberchlorid und etwas Wasser in einem Einschmelzrohr während einer Zeitdauer von etwa 4—5 Stunden auf 140—160° erhitzt. Das Quecksilberchlorid löst sich alsbald vollständig, und diese Lösung wirkt auf das Jodid bei dem hohen Druck viel leichter ein. Da das Quecksilberchlorojodid in Wasser nur sehr schwer löslich ist, so scheidet es sich alsbald nach seiner Bildung in blättrigen Krystallen, oder, wenn die Temperatur über 150° beträgt, als gelbe geschmolzene Masse aus. Man kann diese Bildung sehr schön verfolgen, wenn man das Rohr von Zeit zu Zeit aus dem heissen Ofen hervorzieht. Neben

unverändertem, gelbgefärbten Quecksilberjodid sieht man dann noch citronengelbe Krystallblätter oder eine goldgelbe, schwere Flüssigkeit von Quecksilberchlorojodid. Findet sich im Rohr kein unverändertes Quecksilberjodid mehr, was nach etwa 5 Stunden der Fall sein wird, so lässt man den Ofen erkalten, und findet alsdann in den Röhren eine prachtvoll citronengelbe, grossblättrige Krystallmasse, die nach Verlauf von etwa 12 Stunden vollständig roth wird.

II. Nach der Notiz von Selmi [1]) über die Einwirkung von Jod auf Calomel, lag es nahe, diese Reaction ebenfalls unter Druck und bei höherer Temperatur auszuführen. Der Versuch entsprach vollständig den Erwartungen. 4.5 g (1 Mol.) Calomel wurden im Einschmelzrohr mit 2.5 g (1 Mol.) Jod und etwas Wasser, während derselben Zeit der nämlichen Temperatur, wie beim vorigen Versuch angegeben, unterworfen. Die Farbe des Jods war alsbald vollständig verschwunden, und nach dem Erkalten der Röhren resultirte ein Produkt, welches in keiner Weise verschieden war von dem nach der Methode I dargestellten. Ich bin jedoch geneigt, dem zweiten Verfahren den Vorzug zu geben, weil man unter Umständen ein viel schöneres Präparat erzielt.

Folgendes sind die Ergebnisse einiger Analysen der rothen Krystalle. Die Bestimmung des Quecksilbers geschah als Sulfid, und zwar in der Weise, dass wir die Substanz mit Königswasser zersetzten, das gebildete Chlorjod möglichst verjagten, und in die beinahe neutralisirte Lösung Schwefelwasserstoff leiteten. Eine geringe Menge freien Schwefels wurde aus dem gut getrockneten Sulfit durch wiederholtes Waschen mit reinem Schwefelkohlenstoff entfernt.

	Angew. Subst.	gab HgS	Hg in g	Hg in pCt.
I.	1.0304 g	0.6543 g	0.5641 g	54.74 pCt.
II.	0.9972 -	0.6327 -	0.5455 -	54.70 -
III.	0.8937 -	0.5723 -	0.4934 -	55.20 -
IV.	0.8724 -	0.5580 -	0.4811 -	55.14 -

Analyse I., II. und III.: Quecksilberchlorojodid aus Quecksilberjodid und Sublimat.

Analyse IV.: Quecksilberchlorojodid aus Calomel und Jod.

Die Theorie verlangt für die Verbindung $Hg\,Cl\,J$ oder ($Hg\,Cl_2$ + $Hg\,J_2$) 55.17 pCt. Hg.

Das auf die eine oder andere dieser beiden Methoden dargestellte Quecksilberchlorojodid bildet eine prachtvoll gelbe, beziehungsweise hellrothe Krystallmasse, von grossblättriger Structur und lebhaftem, bläulichem Glanz. Ueber die Form der Krystalle verdanke ich Hrn. Prof. Behrens folgende freundliche Mittheilung:

---

[1]) Loco cit.

„Rothe Krystalle: Tetragonal, gewöhnliche Form ∞ P . OP.

Gelbe Krystalle: Rhombisch, gewöhnliche Form Makro- oder Brachypinakoid mit sehr schmalem Doma. Bei der Umwandlung werden diese längs dem Doma treppenförmig. Bisweilen ist die Form des gelben Salzes ebenfalls ∞ P . OP und diese rechtwinkligen Tafeln und säulenförmigen Aggregate bleiben bei der Umwandlung glatt.“ Die krystallographische Untersuchung soll noch ausführlicher behandelt werden, sobald es uns glückt, geeignetes Material zu beschaffen. So viel ist aber schon aus diesen kurzen Angaben ersichtlich, dass der von Groth[1]) ausgesprochene Satz, „dass die Verbindungen des Quecksilbers mit 2 Atomen der Halogene Cl, Br, J, Cy, eine einzige isomorphe Gruppe bilden, welche zugleich der Dimorphie unterliegt und entweder in quadratischen oder in rhombischen Formen krystallisiren kann“, auch hier eine willkommene Bestätigung erhalten hat. Aus dieser Eigenschaft des Quecksilberchlorojdids erklärt sich auch die irrige Angabe von Boullay, dass sich das von ihm dargestellte Salz unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzt. Das Quecksilberchlorojodid wird im Capillarröhrchen bei etwa 125° citronengelb, und schmilzt dann bei 153° zu einer goldgelben Flüssigkeit, welche bei 146° wieder erstarrt. Dieser niedrige Schmelzpunkt ist sehr auffallend, und war mir anfänglich verdächtig. Indessen repräsentirt sich die Substanz selbst bei stärkster Vergrösserung als ganz homogen. Ausserdem zeigten alle, zu verschiedenen Malen dargestellten Präparate denselben Schmelzpunkt. Es ist mithin an seiner Richtigkeit nicht zu zweifeln. Es scheint mir aber sehr wahrscheinlich, dass die Zusammensetzung dieses Chlorjodids durch die Formel $HgJ_2 + HgCl_2$ ausgedrückt werden muss, und dass wir es also hier mit einer sogenannten isomorph gemischten Substanz zu thun haben, deren Schmelzpunkt dann allerdings sehr niedrig liegen kann. Weitere Versuche sollen dies aufklären. Bei etwa 315° beginnt das Quecksilberchlorojodid zu sieden, nachdem es bereits früher theilweise sublimirt. Dieses Sublimat ist scheinbar unzersetzt, denn es zeigt annähernd den Schmelzpunkt 153°. Das Quecksilberchlorojodid, wenn es einmal geschmolzen und erstarrt ist, behält in diesem Zustande seine gelbe Farbe oft mehrere Tage lang bei, und es ist ohne Wirkung, wenn man die Substanz mit fremden Körpern in Berührung bringt. Allmälig beginnt von einzelnen Centren aus die Rothfärbung, die dann ziemlich rasch fortschreitet. In heissem Wasser ist es nur schwer, und wie es scheint, nicht ohne theilweise Zersetzung löslich. In ziemlich beträchtlicher Menge löst es sich dagegen im heissen Alkohol. Durch Wasser wird es aus dieser Lösung als gelbes, bald roth werdendes Pulver wieder ausgefällt. In ihrer physiologischen Wirkung steht

[1]) Diese Berichte II, 574.

diese Lösung kaum hinter der des Sublimats zurück. Mehrere Tropfen, die zufällig auf die Haut des Arms gekommen waren, erzeugten innerhalb weniger Stunden äusserst schmerzhafte Brandblasen und Anschwellung der betreffenden Stelle. Durch trockenes Chlor wird das Quecksilberchlorojodid unter bedeutender Wärmeentwickelung zersetzt in Quecksilberchlorid und Chlorjod, dagegen lässt es sich scheinbar fast unzersetzt in einem Strom von Salzsäure-, Schwefligsäure- oder Schwefelwasserstoffgas sublimiren. Das Quecksilberchlorojodid verschluckt in der Wärme trockenes Ammoniakgas, indem es zu einem grauen Pulver zerfällt. In verdünnter Salzsäure ist es ziemlich leicht löslich, und aus dieser Lösung wird durch Schwefelwasserstoff **kein schwarzes** Schwefelquecksilber, selbst in der Hitze, gefällt, sondern es fällt ein reichlicher zeisiggelber Niederschlag, der ziemlich lichtempfindlich ist. Nachstehender Versuch scheint mir zu beweisen, dass wir es hier mit einem Quecksilbersulfochlorojodid

$$\begin{matrix} Hg\cdots Cl \\ \vdots \quad > S \\ Hg\cdots J \end{matrix}$$

zu thun haben. 1.0162 g Quecksilberchlorojodid in warmer salzsaurer Lösung gaben 0.8336 g des gelben Präcipitats. Wenn sich die Verbindung nach der Gleichung:

$$(HgCl_2 + HgJ_2) + H_2S = HCl + HJ + \begin{matrix} Hg\cdots Cl \\ \vdots \quad > S \\ Hg\cdots J \end{matrix}$$

gebildet hat, werden 0.8332 g verlangt. Der Niederschlag enthält Chlor und Jod. Hr. **Gelderman**, der die Güte hatte eine Analyse der Substanz auszuführen, erhielt dabei folgende Resultate:

I. 0.8740 g Substanz ergaben 0.3391 g $BaSO_4$, entsprechend 5.32 pCt. S.

II. 0.8585 g Substanz gaben 0.5406 g $AgCl + AgJ$, entsprechend 27.03 pCt. (Cl + J).

Verlangt werden für das Quecksilbersulfochlorojodid:

S	5.39 pCt.
(Cl + J)	27.80 -

Mit dem näheren Studium dieses Körpers sind wir augenblicklich beschäftigt, und gedenken auch die andern noch möglichen gemischten Halogenverbindungen des zweiwerthigen Quecksilbers (Fluor- und Cyanverbindungen nicht ausgeschlossen) in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen.

Delft, im Juni 1879.

292. E. Baumann und Ferd. Tiemann: Zur Constitution des Indigos.

II. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

In einer im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1098) abgedruckten Mittheilung haben wir die Gründe entwickelt, welche dafür sprechen, dass das indigobildende Spaltungsproduct des Harnindicans, das Indoxyl, als ein im Benzolkern hydroxylirtes Indol aufzufassen ist. Wir haben weiter die Beziehungen des Indoxyls zum Indigo erörtert und eine aus der analogen Bildungsweise, sowie aus dem analogen Verhalten von Indigo und Cedriret abgeleitete Constitutionsformel des Indigos mitgetheilt. Nach derselben erscheint der Indigo als ein Diphenylchinon, in dessen Molekül zweimal die auch im Indol vorhandene zweiwerthige Gruppe (C_2H_3N) eingetreten ist.

Wir haben gleichzeitig darauf hingewiesen, dass mit dieser Auffassung der Constitution des Indigos die Bildung von Isatin aus demselben nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen ist, und dass aus diesem Grunde die Richtigkeit unserer Formel durch die weitere Untersuchung der Zersetzungsproducte des Indigos zu prüfen sei.

Da das Indoxyl das einzige bis jetzt bekannte directe Benzolderivat ist, welches mittelst einer einfachen Reaction in glatter Weise in Indigo übergeführt werden kann, so erschien es wünschenswerth, zunächst die Beziehungen dieses Körpers zu den Zersetzungsproducten des Indigos, deren Constitution bekannt ist, weiter zu verfolgen.

Die Gewinnung neuer Mengen von indoxylschwefelsaurem Kalium hat uns schon jetzt in den Stand gesetzt, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Wenn dem Indigo die oben erwähnte Constitution zukommt, so ist die gleichzeitige Bildung von Tribromphenol und Tribromanilin aus demselben durch die Annahme eines ungleichen Zerfalles des Indigomoleküls in eine im Benzolkern sauerstoffhaltige und eine im Benzolkern sauerstofffreie Verbindung einfach zu erklären.

Aus einer Verbindung, welche nach der dem Indoxyl zugeschriebenen Formel:

$$C_6H_3\begin{cases}CH{=}CH\\NH\\OH\end{cases}$$

zusammengesetzt ist, kann dagegen nach den vorliegenden Erfahrungen unter der Einwirkung von Brom nur ein gebromtes Amidophenol, vielleicht auch Tribromphenol, nicht aber Tribromanilin entstehen.

Der Versuch hat wider Erwarten ergeben, dass unter den erwähnten Bedingungen aus Indoxyl das bei 119° schmelzende Tribromanilin gebildet wird. Dieses Resultat führt zu der mit der aus-

gesprochenen Phenolnatur des Indoxyls in Widerspruch stehenden Folgerung, dass das Indoxyl die Hydroxylgruppe in der Seitenkette enthalte. Bei der leichten Veränderlichkeit des Indoxyls in saurer Lösung lässt sich allerdings hiergegen einwenden, dass das Tribromanilin möglicher Weise nicht direct aus Indoxyl, sondern aus einem Condensationsproduct desselben entsteht, welches dabei ähnlich, wie wir dies soeben für den Indigo vorgesehen haben, unregelmässig gespalten wird.

Die angeregte Frage war entschieden, sobald es gelang, mittelst einer einfachen Reaction aus dem Indoxyl die Kohlenstoffseitenkette ganz oder theilweise zu eliminiren. Es mussten dabei, je nach der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül des Indoxyls, Anilin resp. Anthranilsäure oder Amidophenol resp. Oxyanthranilsäure gebildet werden.

Nun geht das indoxylschwefelsaure Kalium beim Erhitzen mit trockenem Bariumhydrat in der That in Anilin über, welches sowohl durch die Chlorkalkreaction als auch durch die Isonitrilreaction identificirt wurde. Neben dem Anilin konnten wir andere aromatische Spaltungsproducte nicht nachweisen. Dieser Versuch deutet also ebenfalls darauf hin, dass die Hydroxylgruppe des Indoxyls sich nicht im Benzolkern befinde. Indess auch gegen diesen Versuch könnte geltend gemacht werden, dass das Anilin nicht direct aus Indoxyl, sondern aus, beim Erhitzen von indoxylschwefelsaurem Kalium eventuell zunächst gebildetem Indigo entstanden sei.

Der directe Nachweis, dass das Indoxyl kein Derivat des Phenols (C_6H_5OH) ist, erscheint uns aber durch den folgenden Versuch erbracht.

Wenn man indoxylschwefelsaures Kalium in verdünnter, wässeriger Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht neben schwefelsaurem Kalium eine krystallinische Säure, welche die Eigenschaften der Anthranilsäure zeigt und beim Erhitzen mit Aetzbaryt Anilin abspaltet.

Wir haben bereits in der vorigen Mittheilung die grosse Beständigkeit des indoxylschwefelsauren Kaliums in alkalischer Lösung hervorgehoben und sind daher zu der Voraussetzung berechtigt, dass die unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Zersetzungsproducte direct aus Indoxyl und nicht erst aus einem Condensationsproducte desselben entstehen.

Aus den Ergebnissen der angeführten Versuche geht mithin hervor, dass das Indoxyl die Hydroxylgruppe nicht im Benzolkern, wie wir früher aus seinem chemischen Verhalten gefolgert hatten, sondern in der Seitenkette enthält. Es ist dies bemerkenswerth, da unseres Wissens bis jetzt keine einzige in der Seitenkette hydroxylirte, aromatische Verbindung von phenolartigen Eigenschaften bekannt war.

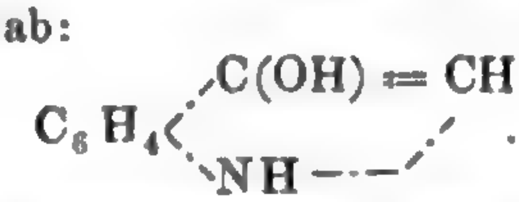
Unsere Versuche lassen es unentschieden, welches der in der Seitenkette des Indols vorhandenen Wasserstoffatome bei der Umwandlung des Indols in Indoxyl durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Wohl aber ist daraus nunmehr deutlich ersichtlich, dass das Indoxyl zu den von A. Baeyer untersuchten Körpern der Indigogruppe in nächster Beziehung steht, und Baeyer's Versuche geben über die soeben angeregte Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppe in der Seitenkette des Indoxyls weiteren Aufschluss.

Das Isatinchlorid, eine nach der Formel

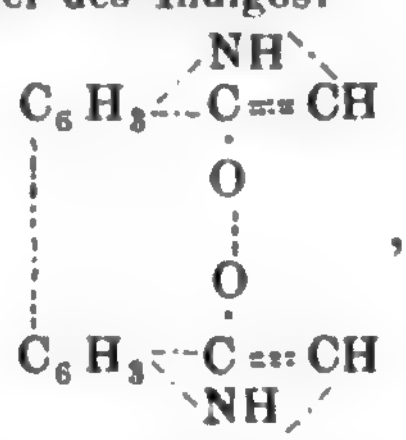


zusammengesetzte Verbindung, wird, wie A. Baeyer[1]) gezeigt hat, in Indigo übergeführt, wenn man dasselbe in einer Auflösung in Eisessig mit Zinkstaub reducirt und die so behandelte Lösung der Einwirkung der Luft preisgiebt. Die Eigenschaften des Indoxyls, sowie die bei dieser Umwandlung eintretenden Erscheinungen zeigen an, dass in diesem Falle aus Isatinchlorid zunächst Indoxyl entsteht, welches durch den Sauerstoff der Luft später zu Indigo oxydirt wird.

Von der Formel des Isatinchlorids leitet sich die nachstehende Formel des Indoxyls ab:



Wenn man unter Zugrundelegung dieser Formel die Umwandlung des Indoxyls in Indigo genau ebenso erklärt, wie wir dies bereits in der vorigen Mittheilung gethan haben, so gelangt man zu der folgenden Constitutionsformel des Indigos:



welche der Analogie in der Zusammensetzung von Indigo und Cedriret ebenfalls Rechnung trägt, der Chinonnatur des Indigos Ausdruck leiht und die Bildung von Anilin, Anthranilsäure etc. aus Indigo ohne Weiteres verständlich erscheinen lässt. Nach derselben und nach den von uns mit indoxylschwefelsaurem Kalium angestellten Versuchen lässt sich nunmehr das Entstehen von Tribromphenol und Trichlorphenol aus Indigo am einfachsten durch die Annahme einer secundären Umwandlung von zunächst gebildetem Tribromanilin resp. Trichloranilin in Tribromphenol resp. Trichlorphenol deuten.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1296; XII, 456.

Die Bildung von Indoxyl aus Indol weist auf die Möglichkeit hin, dass allgemein durch Ersetzung der in der Seitenkette des Indols vorhandenen Wasserstoffatome durch Atomgruppen oder Elemente Verbindungen entstehen, welche sich ähnlich wie die direct im Benzolkern substituirten Körper verhalten. Es ist also der Fall noch nicht völlig ausgeschlossen, dass bei dem Zusammentreten zweier Indoxylreste zu Indigo nicht die Benzolkerne, sondern die Seitengruppen verkettet werden. Versuche zur Prüfung der Richtigkeit der obigen Formel müssen daher vornehmlich darauf abzielen, festzustellen, ob der Indigo ein Derivat des Diphenyls ($C_6H_5 - C_6H_5$) oder des Distyrenyls ($C_6H_5 - C_2H_2 - C_2H_2 - C_6H_5$) ist, und ob derselbe Imidgruppen enthält.

---

293. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger Chlormetalle.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Zinnchlorür.

Obwohl das Zinnchlorür schon unterhalb der Rothglühhitze unzersetzt destillirt, ist merkwürdiger Weise die Dampfdichte desselben noch nicht sicher festgestellt; denn es liegt über dieselbe nichts als eine flüchtige Notiz vor, welche sich in Rieth's Abhandlung: „Ueber die Grösse des Gasmoleküls anorganischer Verbindungen“ [1]) findet und wörtlich lautet:

„Im Stannochlorid wurde in 2 Versuchen gefunden: Gef.: Zinn: I. 134.9, II. 124.4, Mittel 129.6; berechnet: 118.“

Wenn wir diese etwas lakonische Bemerkung richtig verstehen, so soll sie ausdrücken, dass das Molekül des Zinnchlorürs nur 1 Atom (118) Zinn enthalte, also die Formel $SnCl_2$ besitze, und dass Rieth für die Dampfdichte desselben die aus den Metallwerthen 134.9 und 124.4 sich berechnenden Zahlen 7.47 und 6.88 fand, während die Theorie für $SnCl_2$ 6.53, für Sn_2Cl_4 13.07 verlangt.

Bei dem grossen theoretischen Interesse, welches die Frage nach der Molekulargrösse des Zinnchlorürs bietet, schien uns eine neue Dampfdichtebestimmung desselben am Platze. Wir verwandten ein durch Destillation gereinigtes Präparat, welches sich bei der Analyse als rein erwies:

	Gefunden		Berechnet
Sn	62 29	62.17	62.43.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im rothglühenden Bleibade [2]) im Stickgase ausgeführt, und zwar stellten wir 2 Versuche bei ziem-

---

[1]) Diese Berichte III, 668.
[2]) Ebendaselbst XII, 610.

lich entfernt von einander liegenden Temperaturen an, um sicher zu sein, dass unter unseren Versuchsbedingungen der Dampf des Zinnchlorürs bereits eine constante Dichte zeige.

Die Temperaturen bestimmten wir wiederum, wie bei unseren zuletzt mitgetheilten Versuchen, approximativ mittelst des Calorimeters und Platinblockes (welcher letzterer in einer aus Schmiedeeisen gefertigten Reagenaröhre in das Bleibad getaucht ward) und zwar mit folgenden Ergebnissen:

A. Niedrigere Temperatur (schwache Dunkelrothglühhitze).

1) Gewicht des Platinblockes = p = 88.25 g.
Gewicht des Calorimeters sammt Rührer (aus dünnwandigem Kupferblech bestehend) = c = 59.5 g.
Gewicht des Wassers = w = 267.0 g.
Anfangstemperatur des Calorimeterwassers = t = 21.8° C.
Endtemperatur desselben = t_1 = 28.5° C.

2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 259.0 g, t = 22.2° C., t_1 = 29.15° C.

Aus diesen Daten berechnet sich die Temperatur zu:

I.	II.	Mittel
616.7° C.	621.4° C.	619° C.

B. Höhere Temperatur (lebhafte Dunkelrothgluth).

1) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 275.5 g, t = 19.6° C., t_1 = 26.98° C.

2) p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 272.0 g, t = 19.85° C., t_1 = 27.3° C.

I.	II.	Mittel
695.2° C.	698.5° C.	697° C.

Bei diesen Temperaturen führten wir die folgenden Dampfdichtebestimmungen aus:

I. Zinnchlorür bei ca. 619° C.

Substanz = S = 0.1318 g, Barometer = B = 722.8 mm, Zimmertemperatur = t = 18.5° C., Stickgasvolumen = V = 9.1 ccm.

	Gefunden	Berechnet für $SnCl_2$	Berechnet für Sn_2Cl_4
Dampfdichte	12.85.	6.53	13.06.

II. Dasselbe bei ca. 697° C.

S = 0.1625 g, B = 718.3 mm, t = 21° C., V = 11.3 ccm.

	Gefunden	Berechnet für Sn_2Cl_4
Dampfdichte	13.08	13.06.

Unzweifelhaft kommt also dem Zinnchlorür nicht die einfachere Formel, sondern die der Molekulargrösse Sn_2Cl_4 entsprechende Zusammensetzung zu.

Wie sich die, allerdings auch unter einander wenig übereinstimmenden Zahlen Rieth's erklären, ist nicht sicher zu sagen, doch vermuthen wir, dass Rieth eine Temperatur angewandt hat, welche das Zinnchlorür nicht ohne Zersetzung erträgt. Wir haben nämlich gefunden, dass dieser Körper, in einer Stickgasatmosphäre im Porcellanrohr zur Hellrothgluth erhitzt, Chlor entwickelt, und es muss daher, wenn man bei zu hoher Temperatur arbeitet, die Dampfdichte nothwendig zu klein gefunden werden.

Chlorzink.

Die Dampfdichte des Chlorzinks, welche bisher noch nicht bekannt war, lässt sich im Stickgase leicht bestimmen, nur erfordert die Wahl der Versuchstemperatur einige Vorsicht. Bei seinem Siedepunkte, welcher mit der Erweichungstemperatur des thüringer Glases ungefähr zusammenfällt, greift es letzteres stark an; auf böhmisches Glas wirkt es beim Kochen kaum ein, erhitzt man es aber nur etwas über seinen Siedepunkt (der viel höher liegt, als der des Zinnchlorürs), so macht es dasselbe undurchsichtig und glanzlos. Im Porcellangefässe lässt es sich natürlich leicht verdampfen, allein man darf hier nicht unnöthig hoch erhitzen, da es zwar bei selbst lebhafter Rothglühhitze auf Porcellan nicht einwirkt, wohl aber bei Gelbgluth (etwa dem Schmelzpunkt des Gusseisens) durch dasselbe unter Chlorentwickelung (und wahrscheinlich Bildung von Zinksilicaten) zersetzt wird. Nach einigen Versuchen fanden wir leicht die geeignete Temperatur, bei welcher das Chlorid einerseits zwar rapide verdampft, andererseits aber nach dem Erkalten unverändert und ohne Spuren von Chlor abzugeben wieder condensirt wird. Wir entwickelten dieselbe wiederum mittelst des Perrot-Wiesnegg'schen Gasmuffelofens, dessen Wärme durch Mässigung der Gas- und Luftzufuhr leicht auf jeden beliebigen Grad gebracht und festgehalten werden kann.

Die Versuchstemperatur ermittelten wir approximativ in 2 calorimetrischen Bestimmungen zu

$$889.4^0 \text{ C.} \quad \text{und} \quad 893.5^0 \text{ C.}$$ [1]),

welchen die folgenden Daten zu Grunde liegen:

1) $p = 88.25$ g, $c = 59.5$ g, $w = 263.1$ g, $t = 21.3^0$, $t_1 = 31.8^0$.

2) $p = 88.25$ g, $c = 59.5$ g, $w = 269.0$ g, $t = 19.25^0$, $t_1 = 29.60^0$.

Das für den Versuch dienende Chlorzink bereiteten wir aus Kahlbaum'schen Stangenchlorzink durch Ausglühen im trocknen Salzsäurestrom. Dasselbe im heissen Mörser gepulvert und rasch in trockene Gefässe gefüllt, erwies sich als chemisch rein.

[1]) Dies ist ungefähr die gleiche Temperatur, bei welcher wir früher (diese Berichte XII, 612) die Dampfdichte des Indiumchlorids bestimmten.

	Gefunden		Berechnet für $ZnCl_2$
Zn	47.74	47.77	47.87.

Die Dampfdichtebestimmung ergab:

$S = 0.0852$ g, $B = 721.8$ mm, $t = 22^0$ C., $V = 17.0$ ccm.

	Gefunden	Berechnet für $ZnCl_2$
Dampfdichte	4.53	4.70.

Nachdem der Apparat bei Luftabschluss erkaltet war, überzeugten wir uns, dass die Substanz keine Zersetzung erlitten hatte.

Eine zweite Bestimmung, bei ca. 907° C. ausgeführt, ergab:

$S = 0.0695$ g, $B = 716.8$ mm, $t = 20^0$ C., $V = 13.6$ ccm.

Gefunden	Berechnet für $ZnCl_2$
4.61	4.70.

Die Temperaturbestimmung gründet sich auf folgende Zahlen:

1) $p = 88.25$ g, $c = 59.5$ g, $w = 261.0$ g, $t = 18.4^0$ C., $t_1 = 29.2^0$ C.

2) $p = 88.25$ g, $c = 59.5$ g, $w = 266.0$ g, $t = 18.45^0$ C., $t_1 = 29.1^0$ C.

	I.	II.	Mittel
Temperatur	904.7°	908.6°	907°.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, mitzutheilen, in welcher Weise wir zerfliessliche Körper, wie Indiumchlorid, Chlorzink, Eisenchlorid etc. in die Eimerchen einfüllen und abwägen. Das Eimerchen wird, in einer luftdicht verschlossenen Flasche stehend, zunächst leer gewogen. Darauf versieht man es mit einem Stiel, indem man über sein geschlossenes Ende ein Stückchen Kautschukschlauch zieht und es mittelst dieses an einem Glasstabe befestigt. Mit Hilfe dieses Stiels führt man es nun in das den Substanzvorrath enthaltende Gefäss ein und füllt es durch rasches Einbohren in das Substanzpulver mit diesem an. Dann wird es sogleich mit Seide abgerieben, wieder in die verschlossene Flasche gestellt und darin gewogen.

Ueber die Dampfdichte des Eisenchlorids bei verschiedenen Temperaturen.

Die Dampfdichten der Verbindungen

Fe_2Cl_6, Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2J_6

wurden von Deville und Troost im Schwefeldampfe, die der zweitgenannten Substanz auch im Quecksilberdampfe bestimmt und scharf mit den für obige Formeln berechneten übereinstimmend gefunden. Trotzdem sind diese Formeln keineswegs allgemein adoptirt worden, sondern viele Chemiker haben die einfacheren Formeln $FeCl_3$ etc. beibehalten. Als Grund hierfür wird von Fittig[1]) angeführt: „Vielleicht sind die Dampfdichten der Chloride bei zu niedriger Temperatur bestimmt."

Zur Entscheidung dieser Frage schien es von Interesse, die Dampfdichte des Eisenchlorids bei möglichst hoher Temperatur zu bestimmen.

[1]) Grundriss der Unorgan. Chemie 1875, p. 327.

Um zunächst einen Versuch unter denselben Bedingungen, wie Deville und Troost anzustellen, führten wir eine Dampfdichtebestimmung im Stickgase und im Bleibade aus, welches nur soweit erhitzt war, dass Schwefel in demselben eben zum Sieden kam.

Sie ergab:

$S = 0.1762$ g, $B = 720.8$ mm, $t = 17.5^{0}$, $V = 14.0$ ccm.

	Gefunden	Berechnet für Fe_2Cl_6
Dampfdichte	11.14	11.23.

Nun wurde eine zweite Bestimmung im glühenden Bleibade bei 619° C. (Temperaturbestimmung s. oben bei Zinnchlorür) ausgeführt, und folgende Zahlen erhalten:

$S = 0.1795$ g, $B = 720.8$ mm, $t = 21^{0}$, $V = 14.7$ ccm.

	Gefunden	Berechnet für Fe_2Cl_6
Dampfdichte	11.01	11.23.

Gern hätten wir die Versuche bei noch höherer Temperatur fortgesetzt, allein das Eisenchlorid erträgt noch grössere Hitzegrade nicht, sondern wird schon bei 697° (in einer Stickstoffatmosphäre) unter stromweiser Chlorentwickelung zersetzt. Wir erwarteten günstigere Resultate beim Aluminiumchlorid, allein dasselbe verhält sich unerwarteterweise ebenso. Als wir ein tadelloses Präparat — dasselbe war von Dr. Schucchardt als *„Aluminium chloratum sublimatum albissimum"* bezogen und ergab uns bei der Analyse 20.45 statt 20.46 pCt. Aluminium — in einer Stickstoffatmosphäre auf 697° erhitzten, wurde es total zersetzt, während das Gefäss massenhaft Chlorgas enthielt. (Vielleicht lassen sich diese Schwierigkeiten durch Anwendung einer Chloratmosphäre überwinden.) Als Resultat von Deville und Troost's sowie von unseren Versuchen über die Dichte des Eisenchloriddampfes ergiebt sich sonach:

Gefunden bei 447° . .	11.42	11.37	(Deville & Troost)
Gefunden bei nahezu der gleichen Temperatur .		11.14	(V. M. & C. M.)
Gefungen bei 619° . .		11.01	(V. M. & C. M.)
Berechnet für Fe_2Cl_6 .		11.23.	

Da das Eisenchlorid also in dem Temperaturintervall 447 bis 619° C. eine völlig unveränderliche Dampfdichte zeigt, so müssen, wie wir glauben, die gegen die Annahme der Formel Fe_2Cl_6 bisher vorhandenen Bedenken schwinden. — Interessant ist nach diesen Ergebnissen, dass, wie wir kürzlich gezeigt haben, das Indiumchlorid keineswegs eine analoge Zusammensetzung, sondern die Molekularformel $JnCl_3$ besitzt.

Grosse Schwierigkeiten boten uns bisher Versuche, die Dampfdichte des Eisenchlorürs zu bestimmen, da dieser Körper beim Sublimiren im Stickgase theilweise in Eisenchlorid und Eisen zer-

fällt, im Wasserstoffgase aber partiell zu Metall reducirt wird. Es ist uns indessen jetzt gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Verbindung sich ohne Veränderung vergasen lässt, und wir hoffen daher, über ihre Molekulargrösse bald Positives mittheilen zu können.

Zürich, Juni 1879.

---

294. Paul Toennies: Ueberführung der Furfurangelikasäure in Azelainsäure.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Baeyer [1]) mitgetheilt, dass das Anhydrid der normalen Buttersäure sich ebenso wie das Essigsäureanhydrid mit Furfurol condensirt und dabei eine Säure $C_9H_{10}O_3$ liefert, welche Furfurangelikasäure genannt worden ist.

Ich habe nun diese Säure, in derselben Weise wie Baeyer [2]) die Furfuracrylsäure in Pimelinsäure übergeführt hat, durch vollständige Reduction in Azelainsäure verwandelt.

Normale Furfurvaleriansäure, $C_9H_{12}O_3$.

Behandelt man Furfurangelikasäure, deren Darstellung bereits a. a. O. mitgetheilt wurde, mit Natriumamalgam, so nimmt sie zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in Furfurvaleriansäure von der Zusammensetzung $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CO_2H$. Diese Säure ist ein farbloses, unzersetzt destillirendes Oel von unangenehmem Geruche. Das Silbersalz enthält 39.2 pCt. Ag; ber. 39.3 pCt.

Butyrofuronsäure, $C_9H_{12}O_5$.

In den so eben angeführten Abhandlungen hat Baeyer gezeigt, dass man die Furfurangruppe in der Furfurpropionsäure durch Bromwasser sprengen und den so entstehenden aldehydartigen Körper durch Behandlung mit Silberoxyd in eine sehr beständige zweibasische Säure, die Furonsäure, verwandeln kann. Die Furfurvaleriansäure verhält sich nun gegen Brom und Silberoxyd genau ebenso und liefert eine mit der Furonsäure homologe Säure, welche ich um die Art ihrer Entstehung anzudeuten Butyrofuronsäure nennen will. Die Betrachtungen, welche man auf Grund des vorliegenden Materials über diesen Vorgang anstellen kann, sind schon in den citirten Abhandlungen Baeyer's ausgesprochen, ich verweise daher in dieser Beziehung darauf und stelle hier nur die Formeln zusammen:

---

[1]) Diese Berichte X, 1364.

[2]) Ebendaselbst X, 355, 695, 1358.

$$\underset{\text{Furfurvaleriansäure}}{C_9H_{12}O_3} + Br_2 + H_2O = \underset{\text{Aldehyd der Butyrofuronsäure.}}{C_9H_{12}O_4} + 2\,HBr$$

$$C_9H_{12}O_4 + Ag_2O = \underset{\text{Butyrofuronsäure.}}{C_9H_{12}O_5}$$

Die Furonsäure hat nach Baeyer die Formel:

$$CO_2H\,.\,CH = CHCOCH_2CH_2CO_2H,$$

die Butyrofuronsäure würde daher folgende Constitution besitzen:

$$CO_2H\,.\,CH = CHCOCH_2\,CH_2\,CH_2\,CH_2\,CO_2H.$$

Die Darstellung der Butyrousäure geschieht folgendermassen. 1.5 bis 2 g der Furfurvaleriansäure werden durch heftiges Schütteln in etwa 300 g Wasser vertheilt, und unter fortwährendem Schütteln die genau abgewogene Menge Brom (ein Molekül) in Form von Bromwasser zugegeben. Die Flüssigkeit wird sodann ohne Verzug in einen Kolben gegossen, in dem sich frisch gefälltes Silberoxyd von sechs Molekülen Silbernitrat befindet, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{12}O_4 + 2BrH + 3Ag_2O = C_9H_{10}O_5Ag_2 + 2AgBr + Ag_2 + 2H_2O.$$

Der Kolben wird etwa 2 Stunden lang, unter fortwährendem Umschütteln, auf 35—40° C. erwärmt. Man erkennt das Ende der Reaction an eintretender Gelbfärbung; eine herausgenommene, mit Salzsäure versetzte und mit Aether extrahirte Probe, krystallisirt nach dem Verdunsten des Aethers. Man versetzt nun mit Salzsäure und extrahirt mehrmals mit Aether, nach dessen Verdunsten die Butyrofuronsäure als krystallinische Masse zurückbleibt. Die Zusammensetzung ist $C_9H_{12}O_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	54	54
H	5.8	6.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether; sie schmilzt bei 140—142° C. unter vorheriger Erweichung. Durch Natriumamalgam wird sie leicht reducirt und wie aus ihrer Formel hervorgeht, können dabei zwei Säuren entstehen nämlich:

1) $CO_2H\,.\,CH = CH\,.\,CO\,.\,(CH_2)_4CO_2H + H_2$
$= CO_2HCH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,(CH_2)_4\,.\,CO_2H,$

2) $CO_2H\,.\,CH = CH\,.\,CO\,.\,(CH_2)_4CO_2H + 2H_2$
$= CO_2H\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH(OH)\,.\,(CH_2)_4CO_2H.$

Behandelt man die Butyrofuronsäure 4 bis 6 Stunden mit Natriumamalgam bis reichliche Wasserstoffentwickelung stattfindet und extrahirt die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit Aether, so erhält man beim Verdunsten desselben eine weiche, undeutlich krystallinische Masse, welche zur weiteren Reinigung mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt wurde. Hierbei schied sich ein unlösliches

Silbersalz aus, das sorgfältig gewaschen wurde und beim Glühen 51.76 pCt. Silber hinterliess. Die Formel

$$CO_2Ag.CH_2.CH_2.CO.(CH_2)_4CO_2Ag$$

verlangt 51.9 pCt. Ag. In dem Waschwasser befand sich ein schon in kaltem Wasser ziemlich lösliches Silbersalz, das sich am Lichte schnell zersetzte. Demselben würde hiernach die in Gleichung 2) aufgestellte Formel zukommen und seine Löslichkeit durch die Anwesender Alkoholgruppe bedingt sein. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde dies Zwischenglied nicht weiter untersucht, sondern direct zur völligen Reduction der Butyrofuronsäure zur Azelainsäure geschritten.

Azelainsäure.

Zur Darstellung derselben werden 1 g Furonsäure mit 7 bis 8 g Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° C. und ½ g rothen Phosphors 6 Stundenl ang auf 195—200° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich starker Druck, der Inhalt der Röhren wurde mit Schwefligsäure entfärbt und mit wenig kochendem Wasser aufgenommen. Nach einigem Stehen krystallisirte die Azelainsäure in weissen Flocken aus, die aus Chloroform in feinen Nadeln anschossen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	57.2	57.4
H	8.6	8.5.

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich bei mehreren Bestimmungen bei 117—118° C. Die bisher bekannten Azelainsäuren schmelzen bei 106° und sind verschieden von der meinigen, welche die normale Säure zu sein scheint, da Baeyer aus der Furfuracrylsäure die normale Pimelinsäure erhalten hat.

---

295. Paul Toennies: Ueber die Beziehungen der Dibrombrenzschleimsäure zur Mukobromsäure.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Brenzschleimsäure giebt nach Limpricht's Angaben, mit Bromwasser behandelt, den sogenannten Fumarsäurealdehyd:

$$C_5H_4O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = C_4H_4O_3 + CO_2 + 4HBr.$$

Da nun die Mukobromsäure, $C_4H_2Br_2O_3$, die Zusammensetzung eines solchen zweifach gebromten Fumarsäurealdehydes besitzt, so musste es vom theoretischen Standpunkte aus wahrscheinlich sein, dass die Dibrombrenzschleimsäure bei der gleichen Behandlung mit Brom Mukobromsäure liefern würde. Obgleich nun die Dibrombrenzschleimsäure durch Bromwasser in ähnlicher Weise wie die Brenz-

schleimsäure angegriffen wird, verläuft die Reaction doch in einem andern Sinne.

Uebergiesst man die von mir in diesen Berichten[1]) beschriebene Dibrombrenzschleimsäure mit Bromwasser, so löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf. Aus der Lösung extrahirt Aether einen farblosen Syrup, der nach längerem Stehen im Exsiccator krystallisirt.

Durch die Analyse wurde die Zusammensetzung $C_4H_2Br_2O_2$ gefunden, wonach die Substanz also die Formel eines Aldehydes der Mukobromsäure besitzt. Dieselbe schmilzt bei 88° und löst sich leicht in Wasser, Aether und Chloroform. Aus der ätherischen Lösung wird die Substanz in sternförmig gruppirten Nadeln ausgeschieden, die sich unter einem Winkel von 60° kreuzen.

Beim gelinden Erwärmen mit einer Chromsäurelösung geht der Körper in Mukobromsäure über, die identisch mit der durch directe Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure gewonnenen ist. Diese Oxydation kann übrigens auch durch Brom bewerkstelligt werden, wenn man Bromwasser in die siedende, wässerige Lösung der Dibrombrenzschleimsäure giesst, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Während also in der Kälte nur ein Molekül Brom unter Bildung des Aldehydes verwendet wird, so wird in der Wärme noch ein zweites Molekül zur Oxydation desselben verbraucht:

$$C_5H_2Br_2O_3 + Br_2 + H_2O = C_4H_2Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$$
$$C_5H_2Br_2O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = C_4H_2Br_2O_3 + CO_2 + 4HBr.$$

Letztere Gleichung entspricht ganz dem Vorgange, welcher bei der Einwirkung von Bromwasser in der Kälte auf Brenzschleimsäure stattfindet, und macht es wahrscheinlich, dass die Verschiedenheit des Verhaltens der Dibrombrenzschleimsäure und der Brenzschleimsäure gegen Bromwasser nur darauf beruht, dass bei ersterer der Process bei einem Zwischenstadium stehen bleibt, der bei der ungebromten Säure sofort übersprungen wird. Ist diese Ansicht richtig, so müsste die Mukobromsäure nichts anderes sein, als das Substitutionsprodukt des sogenannten Fumarsäurealdehydes.

Die Stellung der Bromatome in der Dibrombrenzschleimsäure wird vermuthlich auch durch die Aufklärung der Natur des Oxydationsproduktes derselben, der Mukobromsäure, bestimmt werden können. Vorläufig kann man über diesen Punkt nur sagen, dass die Bromatome aller Wahrscheinlichkeit in der Dibrombrenzschleimsäure und somit auch in der Mukobromsäure an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen. Da ich mich übrigens auf diesem Punkte dem Gebiete genähert habe, welches Hr. Hill bearbeitet, so schliesse ich hiermit meine Untersuchungen über die gebromten Brenzschleimsäuren ab und

[1]) Diese Berichte XI, 1088.

verbinde damit den Wunsch, Hr. Hill möge die in der vorliegenden Notiz angedeuteten Beziehungen zwischen der Dibrombrenzschleimsäure, der Mukobromsäure und dem sogenannten Fumarsäurealdehyd weiter verfolgen.

Correspondenzen.

296. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für practische Chemie (Bd. 19, Heft 5—7) beschreibt Hr. H. v. Perger Versuche „über das α-Diamidoanthrachinon", welches durch Reduction des aus Anthracen mittelst Salpeterschwefelsäure direct zu erhaltenden Dinitroanthrachinons entsteht. Um einigen Aufschluss über die Constitution dieses Diamids zu erhalten, aus welchem durch Schmelzen mit Kali Alizarin entsteht, während andererseits das durch Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin erhältliche Diamidoanthrachinon ganz andere Eigenschaften besitzt, wurde es in die Monosulfosäure übergeführt. Dieselbe wird am besten durch Einwirkung von 2 Th. stark rauchender Schwefelsäure (mit 27 bis 30 pCt. SO_3) auf 1 Th. Diamid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, die in heftiger Reaction sich bildende Säure nach wenigen Minuten in kaltes Wasser gegossen und der Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt. Aus der Diamidoanthrachinonsulfosäure wurden die beiden Amidogruppen eliminirt und es zeigte sich die Anthrachinonsulfosäure identisch mit der direct aus Anthrachinon zu erhaltenden, die in der Kalischmelze bei 150—160° das α-Oxyanthrachinon, in höherer Temperatur Alizarin lieferte.

Hr. F. B. Power hat das Wasser der Mineralquelle zu Rosheim im Elsass analysirt.

Hr. P. Claesson hat „die neutralen und sauren Sulfate des Methyl- und Aethylalkohols" einer erneuten Untersuchung unterzogen und zwar hat er die Einwirkung der Chlorsulfonsäure $SO_2(OH)Cl$ auf diese Alkohole studirt. Vor mehreren Jahren wurde in den Berichten (VIII, 332) von Orlowsky eine kurze Mittheilung über die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf verschiedene Alkohole gemacht und angegeben, dass bei Anwendung überschüssigen Alkohols die neutralen Sulfate gebildet würden, die unlöslich in Aether seien und dadurch gereinigt werden könnten. Diese Aether würden durch die geringsten Mengen Wasser sofort zersetzt zu den Aetherschwefelsäuren. Das von Dumas dargestellte Methylsulfat und das von Wetherill beschriebene Aethylsulfat wurden als die Aether der Isäthionsäure etc. angegeben.

Dieselbe Untersuchung erschien später im Journ. f. pract. Chem. (13, 18) unter dem Namen Mazurowska. Endlich hat Behrend (diese Berichte IX, 1334) die Einwirkung von Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, auf Alkohole studirt und die Resultate von Orlowsky-Mazurowska angeblich bestätigt gefunden. Hr. Claesson hat nun gefunden, dass der Hauptsache nach aus Chlorsulfonsäure und 1 Mol. Methylalkohol Methylschwefelsäure und Salzsäure entstehen (die Quantität der entweichenden Salzsäure wurde bestimmt, die Methylschwefelsäure selbst und ihr Kaliumsalz analysirt), dass die Methylschwefelsäure beim Erwärmen im Vacuum auf 130—140° fast quantitativ in den neutralen Aether und in Schwefelsäure zersetzt wird, dass der neutrale Aether vollkommen identisch ist mit dem von Dumas beschriebenen (er siedet unter geringer Zersetzung bei 187°, völlig unzersetzt im Vacuum) und dass das von Orlowsky-Mazurowska beschriebene Product nichts anderes gewesen sein kann als Methylschwefelsäure. Letztere ist nun nach Claesson mit wasserfreiem Aether vollkommen mischbar, dagegen bilden sich auf Zusatz genügender Mengen von gewöhnlichem wasserhaltigen Aether zwei Schichten, weil die Methylschwefelsäure Wasser anzieht und dann unlöslich wird. Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf den Aethylalkohol verläuft natürlich genau in gleicher Weise. Ferner hat Hr. Claesson nochmals die Menge der beim Erwärmen von Alkohol und Schwefelsäure sich bildenden Aethylschwefelsäure bestimmt und gefunden, dass bei Anwendung gleicher Moleküle beider Agentien 54—57 pCt. der Aetherschwefelsäure entstehen und dass bei Ueberschuss des einen oder anderen Agens die Quantität der gebildeten Aetherschwefelsäure steigt und bei Anwendung von 3 oder mehr Mol. Weingeist 77.4 pCt. beträgt.

Auch den Chlorsulfonsäureäther hat Hr. Claisson auf Alkohol einwirken lassen und die von Behrend angegebenen Resultate nicht bestätigt gefunden. Lässt man den Aether in den Alkohol tropfen, so entweichen in stürmischer Reaction Salzsäure, Chloräthyl und Aether und es entsteht lediglich Aethylschwefelsäure, wie bereits Müller (diese Ber. VI, 227) gefunden hat. Lässt man umgekehrt den Alkohol zum Chlorsulfonsäureäther fliessen, so entweicht zuerst Chloräthyl, dann Salzsäure und es entsteht neben Aethylschwefelsäure auch Schwefelsäureäther.

Den neutralen Schwefelsäureäther, der auch beim Erhitzen der Aethylschwefelsäure im Vacuum auf 140°, jedoch nur in kleiner Menge entsteht, weil er zum grösseren Theil von der Schwefelsäure zersetzt wird, erhält man am besten durch Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in Aether (nach Wetherill) und Destillation im Vacuum, nicht unter gewöhnlichem Druck. Er siedet unter geringer Zersetzung bei 208°, wird durch Wasser sehr langsam zersetzt, schneller durch Weingeist (in Aether und Aethylschwefelsäure). In geringer Menge bildet sich

dukt sei nicht Dichlorazophenol, sondern Chlorchinonimid, weil es durch Salzsäure glatt in Dichloramidophenol übergeführt werde (diese Berichte XI, 1980) näher zu begründen. Zunächst wurde Parazophenetol mit conc. Salzsäure längere Zeit bei 150° digerirt und daraus Paramidochlorphenol erhalten, so dass demnach auch Azokörper durch Salzsäure in gechlorte Amidoverbindungen übergeführt werden können. Parazophenol liefert bei gleicher Behandlung Benzidin, Anilin und Parachloranilin. Dagegen liefert Paramidophenetol mit Chlorkalk nicht das Azophenetol, sondern dasselbe Produkt, wie Paramidophenol, so dass die Ansicht von R. Hirsch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, denn zur Bildung des Chinonimids muss zunächst die Aethylgruppe aus dem Amidophenetol eliminirt werden.

Hr. G. Fischer „über einen neuen Farbstoff aus Orthoamidophenol" hat gefunden, dass bei der Oxydation des Orthoamidophenols (am besten eignet sich rothes Blutlaugensalz) ein rother Farbstoff entsteht, der durch Sublimation gereinigt wird. Er bildet granatrothe Nadeln, sublimirt ohne zu schmelzen bei 241°, ist kaum in Wasser, schwer in Weingeist, Aether etc. mit grüner Fluorescenz löslich, besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in Säuren mit blauer oder tief violetter Farbe. Die Zusammensetzung des Farbstoffs ist $C_{24}H_{10}N_3O_2$.

---

297. Ad. Kopp, aus Paris, den 15. Mai 1879.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 11.
(17. März).

Ueber eine neue Klasse von Verbindungen der Salzsäure mit Ammoniak von Hrn. Troost. Bisher war als einzige Verbindung der Salzsäure mit Ammoniak nur der Salmiak bekannt. Hr. Troost hat nun gelegentlich seiner Arbeit über Dampfdichten von Ammoniumverbindungen eine Anzahl von Körpern aufgefunden, welche durch Vereinigung von trockenem Ammoniakgas mit Salzsäure- oder Schwefelwasserstoffgas entstehen. Beim Sättigen von Ammoniak mit Chlorwasserstoffgas und Behandeln des entstehenden Salmiaks mit einem Ueberschuss von Ammoniak werden zwei Produkte erhalten, welche durch ihre Schmelzpunkte, Krystallformen und Dissociationsspannungen charakterisirt sind. Der eine Körper enthält auf 1 Aeq. Chlorwasserstoff 4 Aeq. Ammoniak, schmilzt bei + 7° und ist wasserfrei; der andere besitzt die Formel $HCl, 7NH_3$ und hat seinen Schmelzpunkt bei — 18°.

Ueber die Verbindung von Phosphorwasserstoff mit Kupferchlorür und die Bestimmung dieses Gases in Gasgemengen von Hrn. Riban. Phosphorwasserstoff wird durch eine

Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure vollständig absorbirt. Hierbei bleibt die Flüssigkeit zuerst farblos und klar und scheidet alsdann Krystalle ab, welche beim ferneren Einleiten des Gases wieder verschwinden. Die feinen, oft sehr langen Nadeln der Verbindung sind ungemein zersetzlich unter Verlust von Phosphorwasserstoff. Erhitzt man sie, so entweicht Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff, und es hinterbleibt ein Rückstand von Phosphorkupfer. Auch beim Uebergiessen mit Wasser findet Zersetzung und Bildung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff und schwarzem Phosphorkupfer statt. Die Verbindung giebt ein vorzügliches Mittel an die Hand, Phosphorwasserstoff darzustellen, indem man sie nur in einem Kolben zu erhitzen und das entwickelte Gas mit Salzsäure zu waschen braucht.

Eine Lösung von Kupferchlorür ist auch sehr geeignet, den Phosphorwasserstoff in einem Gasgemenge zu bestimmen.

Hr. Hiortdahl hat sich mit dem Studium der Krystallformen des Zinnmethyls und seiner Homologen beschäftigt, jedoch müssen wir bezüglich dieser Arbeit auf die Originalabhandlung verweisen.

Ueber die Constitution der Steinkohle von Hrn. Guignet. Besser als Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform soll Phenol die bituminösen Bestandtheile aus der Steinkohle beim Kochen ausziehen, und kann man durch feines Pulverisiren die Ausbeute an brauner, ausgezogener Masse bis auf 4 pCt. steigern. Behandelt man die Kohle mit Salpetersäure, so erhält man Eisenoxyd, Oxalsäure und Oxypikrinsäure in Lösung, während der gewaschene Rückstand noch mehr oder weniger der Nitrocellulose ähnliche Nitroprodukte enthält, die in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich sind und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen. Ein Theil der Humussubstanzen ist in Alkalien löslich.

Ueber die Derivate der normalen Methyloxybuttersäure von Hrn. Duvillier. Methyloxybuttersäureäthyläther, $CH_3CH_2CHOCH_3COOC_2H_5$, wird durch mehrtägiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von methyloxybuttersaurem Natrium mit Aethyljodid auf 100° erhalten. Sobald die Reaction beendigt ist, wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der Methyloxybuttersäureäthyläther bildet eine bei 159—161° siedende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und in diesem schwer löslich ist.

Methyloxybuttersäuremethyläther,

$$CH_3CH_2CHOCH_3COOCH_3.$$

Eine Lösung von Natriumäthylat in Holzgeist wird durch Brombuttersäuremethyläther zersetzt, und man erhält auf diese Weise eine Flüssigkeit, welche ihren Siedepunkt bei 145 bis 155° hat, leichter als Wasser ist und sich in demselben nicht löst.

Zur Darstellung des Brombuttersäuremethyläthers, $CH_3CH_2CHBrCOOCH_3$, giebt man zu 4 Th. trockenem Methylalkohol 5 Th. normale Brombuttersäure und kocht das Gemenge 6 bis 8 Stunden lang. Der grösste Theil des entstehenden Aethers siedet bei 165—172°.

Methyloxybutyramid, $CH_3CH_2CHOCH_3CONH_2$, kann durch Erhitzen eines Gemisches von Methyloxybuttersäuremethyläther mit dem dreifachen Volumen gesättigten, alkoholischen Ammoniaks während einiger Tage auf 100° erhalten werden. Es bildet feine, in Wasser sehr lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 77—78° und sublimirt bei höherer Temperatur.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 12.
(24. März).

Hr. Berthelot giebt einige interessante Daten über die langsame Veränderung, die der Wein bei seiner Aufbewahrung erfährt. Der Verfasser hat Portweine vergleichend untersucht, von denen der eine aus dem Jahre 1780 stammte, während der andere desselben Geländes auch bereits ein Alter von 45 Jahren besass.

Portwein	Dichte	Feste Bestandtheile Rückstand	Zucker	Säure	Weinstein	Alkohol
100 Jahre alt	0.988	3.36	1.25	5.17	0.27	19.8 pCt.
45 - -	0.991	5.50	3.15	5.46	0.42	20.1 - .

Ein Liter des fünfundvierzigjährigen Portweins enthielt 44.7 ccm Gas, welches aus 12 ccm Sauerstoff und 32.3 ccm Stickstoff bestand, während keine Kohlensäure nachgewiesen werden konnte.

Ueber cyanschwefligsaures Kalium von Hrn. Etard. Lässt man Schwefligsäuregas auf eine kalt gehaltene, vierzigprocentige Lösung von Kaliumcyanid einwirken, so erfüllt sich nach einigen Tagen die Flüssigkeit mit Nadeln, die der Formel SO_2CNK, H_2O entsprechend zusammengesetzt sind. Der neue Körper löst sich leichter in kaltem als in warmem Wasser, wird durch Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung zersetzt und verliert bei der trockenen Destillation Wasser und Schwefligsäure, während sich Rhodankalium und Kaliumsulfat bilden. Wird er mit Phosphorchlorid destillirt, so entstehen Phosphoroxychlorid und Thionylchlorür, $SOCl_2$. Durch Zersetzen mit verdünnten Säuren werden Schwefligsäure und Cyanwasserstoff entwickelt, und es fällt saures, cyanschwefligsaures Kalium,

$$SO_2CNK . SO_2CNH, 3H_2O,$$

aus, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist und durch warmes Zersetzung erleidet. Werden die Mutterlaugen vom cyanschwefligsauren Kalium mit Schwefligsäure gesättigt und concentrirt, so erhält man eine Krystallisation von feinen, concentrisch gruppirten Nadeln von der Formel $SO_2CNK . SO_3KH$.

Hr. Sabatier hat die Bildungswärme verschiedener, wasserfreier Schwefelmetalle bestimmt und gefunden:

Calciumsulfid	bei	10.7°	+ 13.15 Cal.
Strontiumsulfid	-	10.5°	+ 13.50 -
Bariumsulfid	-	10.5°	+ 13.60 - .

Geht man von den Elementen aus, so entwickeln:

Ca + S (fest) = CaS (wasserfrei) = + 93.8,
Sr + S - = SrS - = + 97.8.

Lösungswärme in Wasser	Bei der Lösung der Schwefelmetalle entwickelte Wärme
CaS + 2.05	+ 113.50
BaS + 2.50	+ 115.30
SrS + 2.40	+ 118.25.

Ueber verschiedene Alkoholbromide und -jodide von HH. de Montgolfier und E. Girand.

Das Jod lässt sich im Aethyl- und Isopropyljodid sowie in anderen Jodiden der Fettreihe leicht mit Hülfe von Quecksilberbromid durch Brom ersetzen. Diese Umsetzung gelingt hingegen nicht beim Allyljodid. Werden beide Körper im geschlossenen Rohr auf 200° erhitzt, so erhält man Propylwasserstoff und Bromwasserstoffsäure, wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$2C_3H_5J + 2HgBr = 2HgJ + C_3H_8 + 2HBr + 3C.$$

Beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Quecksilberchlorid auf 200° bildet sich, wie schon die HH. Friedel und Silva gefunden hatten, Aethylenchlorid. Man erhält aber auch Aethylenchlorobromid bei dieser Reaction, wenn man mit der Temperatur bis 180° geht. Der Körper siedet bei 105—107°, und seine Dichte ist kleiner als die eines Gemenges von Aethylenchlorid und -bromid; durch alkoholisches Kali bilden sich Kaliumbromid und Aethylenchlorid.

Ueber die Bildung des Aurins von HH. Ph. de Clermont und Frommel. Zur Erledigung der Frage, ob die Bildung des Aurins der Einwirkung der Kohlensäure oder des Kohlenoxyds zuzuschreiben sei, liessen die Verfasser sowohl Kohlensäure als auch Kohlenoxyd auf Phenol einwirken ohne jedoch den Farbstoff erhalten zu können. Wendeten sie hingegen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff an, so fand Bildung einer beträchtlichen Menge Aurin statt.

$$CO_2 + 3C_6H_5OH = 2H_2O + C_{19}H_{14}O_3.$$

Dem Aurin soll die Constitutionsformel

$$COC_6H_4 . C_6H_4OH . C_6H_4OH$$

zukommen.

Hr. Dieulafait hat Lithium in jedem Seewasser aufgefunden und zeigt, dass es sich beim Eindampfen in beträchtlicher Menge in den Mutterlaugen ansammelt.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 13.
(31. März.)

Ueber die Alkaloide der Granadwurzel von Hrn. Tanret. Neben dem schon früher von diesem Chemiker aufgefundenen Pelletierin finden sich noch drei flüchtige Alkaloide in der Granadrinde. Um die vier Alkaloide von einander zu trennen, wird die gepulverte Rinde mit Kalkmilch gemischt und mit Wasser ausgezogen, die erhaltene Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt und die Chloroformlösung mit einer Säure versetzt. Die erhaltene, wässerige Flüssigkeit stumpft man mit Natriumbicarbonat ab, zieht wiederum mit Chloroform aus und schüttelt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die saure Flüssigkeit ist rechtsdrehend und enthält die Sulfate eines rechtsdrehenden, flüssigen und eines inactiven, festen Alkaloids. Wird die eben beschriebene Behandlungsweise mit der ursprünglichen Flüssigkeit vorgenommen, indem man aber Natronlauge anwendet, so erhält man eine linksdrehende Lösung. Nach dem Verdunstenlassen über Schwefelsäure breitet man die Masse auf Filtrirpapier aus, wobei das amorphe, inactive Sulfat in das Papier eingeht, während die weissen Krystalle, welche zurückbleiben, aus dem Sulfat eines flüssigen, rechtsdrehenden Alkaloids bestehen, welches das Drehungsvermögen $\alpha_D = 30^0$ besitzt. Der linksdrehende Körper findet sich vorzugsweise im Stengel während der rechtsdrehende mehr in der Wurzel vorherrscht. Das krystallisirende Alkaloid hat die Formel

$$C_9H_{15}N_3O, 4H_2O$$

und stellt bei 46° schmelzende und bei 246° siedende Prismen dar, die sich leicht in Alkohol, Wasser und Aether lösen. Seine Salze sind krystallisirt.

Hr. Béchamp hat eine Reihe von Versuchen über die Bildung von Kohlensäure, Alkohol und Essigsäure durch die Hefe allein in Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff angestellt.

Comptes rendus LXXXVIII, No. 14.
(7. April.)

In den Comptes rendus LXXVI hat Hr. Cahours vor sechs Jahren das Jodid einer Verbindung, welche erhalten wurde, indem Propyljodid auf metallisches Zinn oder dessen Amalgam einwirkte, kennen gelehrt. Er hielt es damals für ein Sesquizinnpropyljodid, findet jetzt aber, dass es aus einem Gemenge von Dizinnpropyljodid und Trizinnpropyljodid besteht. Um erstere Verbindung rein zu erhalten, liess Hr. Cahours Propyljodid auf eine Zinnlegirung, die reicher an Alkalimetall als die früher angewandte war, einwirken und führte die Reaction durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende. Er erhielt auf diese Weise eine dickliche, braune Masse, welche er mit Aether auszog. Nach dem Abdestilliren dieses

Lösungsmittels blieb das Trizinnpropyljodid als eine bei 262—264° siedende Flüssigkeit zurück.

Die HH. Mallard und Le Chatellier weisen die Anwesenheit des Grubengases in der Luft nach, indem sie die gewöhnlichen Flammen der Grubenlampen durch Wasserstoffflammen ersetzen. Der blaue Schein der Sicherheitslampe wird nur bei einem Gehalt der Luft an Grubengas, der höher als 3 pCt. ist, sichtbar, auch unter Anwendung eines blauen Glases. Mit Wasserstoffgas kann man die blaue Flamme noch bei einem Gehalt der Luft von 0.25 pCt. Grubengas beobachten.

Ueber einige Bedingungen der Milchsäuregährung von Hrn. Richet. Sauerstoff begünstigt die Gährung der Milch, welche bis 44° mit der Temperatur zunimmt, von 55—62° sich nicht ändert, von 62° an hingegen abnimmt. Der Magensaft und die Pankreasflüssigkeit begünstigen die Gährung gleichfalls, während das Kochen der Milch sie um die Hälfte vermindert, da die Albuminstoffe hierdurch zum Gerinnen gebracht werden.

Hr. Jolly findet, dass die alkalischen Phosphate im wässerigen Theil des Blutes vorherrschen, während das phosphorsaure Eisen sich in allen seinen Theilen, besonders aber in den Blutkörperchen vorfindet.

---

298. R. Gerstl, aus London, den 29. Mai.

Chemische Gesellschaft, Sitzung am 15. Mai.

R. Warington, „Nitrification". Im Anschluss an eine frühere Mittheilung berichtet Verfasser, dass er den Einfluss von Licht, Temperatur u. s. w. auf den Fortgang der Nitrification, auf das Verhältniss zwischen zersetztem Ammoniak und gebildeter Salpetersäure, und auf noch einige andere Punkte, der Beobachtung unterzogen habe. Licht wirkt in allen Fällen störend ein, in den meisten verhindert es die Nitrification ganz und gar. Die eigentliche Maximaltemperatur ist nicht bestimmt worden, allein unter keinen Umständen können die Gährkeime eine Temperatur von 40° C. überleben. In allen Experimenten trat nach dem Zusatze des Fermentes eine Periode ein, während welcher sich kein wahrnehmbarer Effect zeigte und die der Verfasser Excubationsperiode nennt. Steigern der Temperatur kürzt diese Periode ab, währand zunehmende Concentrirung der Probelösungen diese Periode verlängert. Dass zuweilen ausschliesslich nur Nitrite, zu andern Zeiten hingegen Nitrate auftreten, dürfte sich nach Meinung des Verfassers folgendermassen erklären. Wenn das Ammoniak aus der Lösung verschwunden ist, bevor die Salpetrigsäure sich in Salpetersäure zu verwandeln beginnt, so sind die gebliebenen Nitrite sehr beständig;

beginnt aber die Oxydation der Nitrite bevor alles Ammoniak fort ist, so bilden sich sehr rasch Nitrate. Niemals kann alles Ammoniak als Salpetersäure erhalten werden. Sonnenlicht, das Alaunlösung passirt hatte, beschleunigt die Nitrification; nicht so Licht, dem die Wärmestrahlen nicht entzogen worden sind. Die Ueberführung der Nitrite in Nitrate mittelst des Fermentes findet nur im Dunklen statt, und es scheint, dass ein Ferment, welches Ammoniak zu Nitrit umwandelt, nicht immer auch dies Letztere zu Nitrat zu oxydiren vermag.

C. R. Alder Wright und A. P. Luff, „Alkaloide von *Veratrum album*". Die Alkaloide wurden mittelst Alkohols, der mit Weinsteinsäure angesäuert worden, ausgezogen, der Auszug ward durch Verdampfen eingeengt, demselben sodann Wasser zugesetzt, vom abgeschiedenen Harze filtrirt und mit Aether und geringem Ueberschusse von Aetznatron behandelt. Nach wiederholtem Waschen mit Aether blieb ein unlöslicher Rückstand, der sich als eine bisher unbeschriebene Base ergab; Verfasser bezeichnen sie als Pseudojervin und legen ihr die Formel $C_{29}H_{43}NO_7$ bei. Die ätherische Lösung enthält noch weitere Alkaloide, darunter eine amorphe, von den Verfassern Veratralbin benannte Base, und Jervin, welch' Letzteres im reinen Zustande die Zusammensetzung $C_{26}H_{37}NO_3$ hat. Aus der ätherischen Lösung in der zweiten Behandlung setzen sich nach einiger Zeit bei spontaner Verdampfung Krystalle von Jervin ab, denen eine andere Base anhaftet, die durch Behandeln mit Schwefelsäure leicht getrennt werden kann. Wegen der schönen, rothen Farbe, die diese Base, in Schwefelsäure gelöst, besitzt, wurde ihr der Name Rubijervin zuertheilt; Jervin und Pseudojervin lösen sich in dieser Säure mit gelber, allmälig in Grün übergehender Farbe. Die wasserfreien Krystalle besitzen die Formel $C_{26}H_{43}NO_2$. Die ätherische Mutterlauge dieser Krystalle trocknet zu einem Firniss ein, der hauptsächlich aus Veratralbin, $C_{28}H_{43}NO_5$, besteht. Keine der hier genannten Basen konnte mit alkoholischem Kali verseift werden.

Dieselben, „Alkaloide von *Veratrum viride*". Behandlung der getrockneten Wurzel in derselben Weise wie die der vorstehend genannten lieferte Jervin, Spuren von Rubijervin, kein Veratralbin, wohl aber einen ihm in vielen Beziehungen ähnlichen Körper, der aber in der Analyse mit der Formel des Cevadins übereinstimmende Zahlen ergab.

Die folgenden Zahlen zeigen annäherungsweise die Mengen der in den zwei Arten enthaltenen Basen per Kilo:

	V. album	*V. viride*
Jervin	etwa 1.3 g	etwa 0.2 g
Pseudojervin . .	- 0.4	- 0.15
Rubijervin . . .	- 0.25	- 0.02

		V. album	*V. viride*
Veratralbin	. . .	2.2	nur Spuren
Veratrin	. . . .	0.05	weniger als 0.004 g
Cavadin	. .	scheinbar abwesend	etwa 0.43 g
		4.20 g	0.80 g.

Das Jervin und Pseudojervin waren im letztern Falle in allen phsikalischen Punkten vollständig identisch mit den aus *Veratrum album* erhaltenen Basen.

Dieselben, „Japanesische Aconitwurzel". Mittelst der von ihrer üblichen Auszugsweise kaum abweichenden Methode erhielten Verfasser eine wohlkrystallisirte, der Formel $C_{66}H_{88}N_2O_2$ entsprechend zusammengesetzte Base, der sie den Namen Japaconitin anweisen. Sie spaltet sich beim Verseifen in Benzoësäure und eine neue, dem Aconinparallele Base, Japaconin, $C_{26}H_{41}NO_{10}$, dem es in allen Punkten gleicht, ausgenommen einen, — mit Benzoëanhydrid behandelt liefert es einen tetrabenzoylirten Abkömmling, nicht einen dibenzoylirten Körper; dieser Tetrabenzoylkörper entsteht auch direct aus dem Japaconitin beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid. Dies veranlasst die Verfasser zur folgenden Ansicht über die Structur des Japaconitins und dessen Stellung zu Aconitin und Pseudoaconitin. Angenommen es existire eine Base

$$C_{26}H_{39}NO_7\left\{\begin{array}{l} O.C_7H_5O \\ OH \\ OH \\ OH \end{array}\right. ,$$

die sich von Aconitin,

$$C_{26}H_{35}NO_7\left\{\begin{array}{l} O.C_7H_5O \\ OH \\ OH \\ OH \end{array}\right. ,$$

durch 4 Wasserstoffatome unterscheidet, und dieselbe Structur wie Aconitin und Pseudoaconitin hat, so würde die Base $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$ das Triapoderivat der hypothetischen Base sein,

$$\begin{array}{l} C_{26}H_{39}NO_7\left\{\begin{array}{l} OC_7H_5O \\ O \end{array}\right. \\ O \\ C_{26}H_{39}NO_7\left\{\begin{array}{l} O \\ OC_7H_5 \end{array}\right. \end{array} .$$

Japaconin wäre dann

$$C_{26}H_{39}NO_7\left\{\begin{array}{l} OH \\ O \\ OH \end{array}\right. ,$$

und der Tetrabenzoylabkömmling

$$C_{26}H_{39}NO_7 \equiv (OC_7H_5O)_4.$$

Vor einiger Zeit haben Paul und Kingzett aus eben dieser Wurzelart eine Base isolirt, der sie die Formel $C_{29}H_{43}NO_9$ beilegten. Diese Base ist, aus der Darstellungsweise und den Eigenschaften derselben zu schliessen, Pseudoaconitin. Hr. Wright meint, die zu geringe Menge des Materials, mit welcher die ersten Untersucher arbeiteten, hätte sie auf die Elementaranalyse allein als Quelle für Formeldaten angewiesen und ihnen nicht gestattet, das Goldsalz darzustellen und zu bestimmen.

In einer vorstehender Mittheilung angefügten Notiz erwähnten C. R. Alder Wright und A. E. Menke, dass sie behufs Isolirung der muthmasslichen Mutterbase die besagte Wurzel mit unangesäuertem Alkohol auszogen; die Abwesenheit der Säure sollte die Entwässerung der Mutterbase verhüten, dass aber der erhaltene Körper eben wieder nur Japaconitin war. Diese hypothetische Substanz scheint also schon durch Wärme allein dehydrirt werden zu können und unterscheidet sich somit in dieser Beziehung ganz merklich von Aconitin und Pseudoaconitin.

Die Menge des gewonnenen Alkaloides ist nahezu dreimal so gross als die des entsprechenden aus *Aconitum Napellus.*

Hr. Kingzett protestirte nach beendigtem Vortrage gegen Hrn. Wright's Schlussfolgerung und drückte seine Ueberzeugung aus, dass die von ihm und B. Paul aufgestellte Formel eine richtige wäre, allein Hr. Wright kehrte zu seiner Behauptung zurück.

S. W. Pickering, „Einwirkung von Salzsäure auf Manganperoxyd". Diese Notiz war eine Widerlegung einiger von W. W. Fischer vor einiger Zeit veröffentlichten Mittheilungen über Tetrachlormangan.

H. d'Arcy Power, „Vorläufige Mittheilung über Chlorammonmagnesia". Verfasser nahm wahr, dass die meisten Kali- und einige Natronsalze Magnesiahydrat aus der Lösung des genannten Magnesiasalzes niederschlagen. Jodkali besitzt diese Eigenschaft in besonderem Grade.

A. W. Blyth, „Zusammensetzung der Kuhmilch vom gesunden und vom kranken Thiere." Es wurden zwei neue Alkaloide aufgefunden, für welche die Namen Galactin und Lactochrom vorgeschlagen werden; das Bleisalz des ersten hat die Formel

$$PbO_{23}C_{54}H_{18}N_4O_{45},$$

das Quecksilbersalz des letztern

$$HgOC_6H_{18}NO_6.$$

Zwei andere, als normale Bestandtheile gesunder Milch auftretende, Kupferlösung reducirende, neue Körper sind CH_3O_5 und $C_3H_3O_4$, welche Verfasser als Abkömmlinge eines im Futter enthaltenen Glucosides ansieht. Die mittlere Zusammensetzung gesunder Kuhmilch ist nach Verfasser:

Fett	3.50
Olein	1.477
Stearin und Palmitin	1.75
Butyrin	0.27
Caproïn, Caprylin, u. s. w.	0.003
Caseïn	3.93
Albumin	0.77
Milchzucker	4.00
Galactin	0.17
Lactochrom	nicht bestimmt
Bitterstoff	0.01
Harnstoff	Spur
Asche	0.70
Wasser	86.87
	99.95.

Milch von einer Kuh, die an irgend einer allgemeinen Krankheit leidet, unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von gesunder Milch; allein locale Krankheiten, wie etwa der Euter, üben entschiedenen Einfluss auf die Zusammensetzung der Milch aus.

W. H. Watson, „Kurze Notiz über die Einwirkung von Alkohol auf Speichel“ Ptyalin scheidet sich aus wässeriger Lösung von Speichel rascher aus als von einer der Alkohol zugesetzt worden war. Zusatz von etwas Salzsäure zu einer Mischung von Stärke und Speichel vermehrte die Wirkung des Letztern ganz entschieden; war Alkohol in der Mischung, so wurde dessen verzögernder Einfluss durch die Säure nicht vermindert.

---

299. R. Gerstl, aus London, den 12. Juni 1879.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 5. Juni.

T. E. Thorpe, „Beitrag zur Theorie der fractionirten Destillation.“ Vor einigen Jahren hat Wanklyn gefunden, dass wenn eine aus gleichen Gewichtstheilen zweier Flüssigkeiten, die bei verschiedenen Graden sieden, bestehende Mischung destillirt wird, die Proportion eines jeden Bestandtheils im Destillate das Produkt von dessen Dampfdichte und Dampfspannung bei der Siedetemperatur der Fraction ist. Unter gewissen Bedingungen kann daher der minder flüssige Constituent am raschesten übergehen, während, wenn die Dampfdichten und -tensionen der Flüssigkeit in umgekehrtem Verhältniss stehen, die Flüssigkeit unverändert abdestilliren würde. Berthelot hat z. B. beobachtet, dass ein Gemisch von 90.9 Theilen Schwefelkohlenstoff und 9.1 Theilen Alkohol als homogene Flüssigkeit siedete und destil-

lirte. Als Beispiel dieser Art führt der Verfasser an, dass von einer auf gleichen Volumtheilen Tetrachlorkohlenstoff, Siedep. 76.6°, und Methylalkohol, Siedep. 65.2°, bestehenden Mischung 46.5 pCt. einen constanten Siedepunkt von 55.6—55.9° hatten, also einen 10° niedrigeren als der niedrigst siedende von beiden Körpern. Multiplicirt man, nach Wanklyn, die betreffenden Zahlen, so ergiebt sich dasselbe Resultat.

F. R. Japp, „Vorläufige Notiz über die Wirkung von Organozinkverbindungen auf Chinone." Durch allmäliges, sorgfältiges Eintragen von Phenantrenchinon in Lösungen ersterer Verbindungen in Aether wird ein weisser Niederschlag erhalten. Die Zersetzung desselben mittelst Alkohol, Kochen und Filtriren in der Wärme giebt blassgelbe, durchsichtige, quadratische Tafeln, deren analytische Zahlen zur empirischen Formel $C_{18}H_{20}O_2$ führen, die sich structurell durch $C_{16}H_{14}O_2 . C_2H_6O$ darstellen liesse. Ohne auf die Discussion über die Constitution des Körpers $C_{16}H_{14}O_2$ einzugehen, hob Verfasser nur hervor, dass die Reaction zur Unterscheidung der Chinone von den Doppelketonen brauchbar sein dürfte.

F. D. Brown, „Fractionelle Destillation." Zahlreiche Versuche über Destillation von Mischungen, namentlich von Benzol mit Schwefelkohlenstoff in den verschiedensten Masstheilen, wurden zur Bestimmung der Proportionen im Destillate der Uebergangstemperaturen angestellt. Auch gab Verfasser Andeutungen, wie durch Zusammenfassen der verschiedenen bisher ausgeführten Arbeiten über fractionelle Destillation eine Einsicht in den wahren Charakter fractionirter Destillationen erhalten werden könnte.

J. W. Mallet, „Chlorzinnsäure." In einer mehr als ein Jahr bei Seite stehenden Flasche, die eine kräftige, wässerige Lösung von Chlorzinn enthielt, fand sich am Boden eine gelatinöse, gelbliche, durchsichtige Substanz. Herausgenommen, gewaschen, getrocknet und analysirt erwies sich dieselbe als Chlorzinnsäure, $O = Sn \begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$. Es gelang nicht, die Verbindung willkürlich darzustellen.

C. R. Alder Wright, A. P. Luff und E. H. Rennie, „Untersuchungen in chemischer Dynamik." Ein und dasselbe Gewicht Kupferoxyd — erhalten durch Calciniren reinen Nitrats — wurde in engen U-Röhren durch gleichmässig fliessende Ströme von Wasserstoff und Kohlenoxyd reducirt. Das Erhitzen ward im Dampfbade — in einigen wenigen Fällen im Wasser- oder Paraffinbade — dessen Temperatur mit der grössten Genauigkeit notirt werden konnte. vorgenommen. Die zugelassene Menge eines jeden Gases war im Mittel 12.5 ccm pro Minute, in welchem Falle die in Verwendung genommene Menge von Kupferoxyd, 1.15 g, in 24.2 Minuten vollständig reducirt wurde.

Die Ergebnisse zahlreicher in dieser Weise ausgeführter Experimente wurden durch eine auf ein System dreier rechtwinklig sich schneidender Ebenen bezogene Curve dargestellt. Die drei Ebenen bezeichnen bezüglich die Dauer des Versuches, die Temperatur, den Procentgehalt des Sauerstoffverlustes. Unter den Eigenthümlichkeiten, die hierdurch wahrnehmbar werden, sind einige erwähnenswerth. Bei und über 160° für Wasserstoff und 130° für Kohlenoxyd wird dieselbe mittlere Curve erhalten, gleichviel ob der Versuch in einer bestimmten Zeit T in einem Zuge zu Wege gebracht wird, oder aber in unterbrochener Weise in kleinen Perioden t_1, t_2, t_3 u. s. w., die zusammengenommen der Totalzeit T gleichkommen; es müssen aber die Intervalle zwischen je zwei dieser einzelnen Perioden die Zeit, die zum Kühlen und Wägen der Röhren erforderlich ist, nicht überschreiten. Unterhalb genannter Temperaturen hält diese Regel nicht Stich; der Sauerstoffverlust in etwa einer Stunde ist, wenn der Versuch ohne Unterbrechung ausgeführt worden, grösser, als wenn die Operation in zwei Stadien von je 30 Minuten Dauer und einem Intervall dazwischen vollzogen worden ist.

Diese Verminderung wächst mit der Zunahme der Unterbrechungen. Alle für Wasserstoff und Kohlenoxyd erhaltenen Curven haben gewisse Eigeschaften gemein, die denselben den Charakter eines Sigmoïds ertheilen.

Der Prozess der Sauerstoffentziehung geht ungleichmässig vor sich; er beginnt langsam, wächst an, bis eine Maximalstufe erreicht worden, wonach die Energie dann wieder abzunehmen anfängt; für Wasserstoff ist dieser Grad erreicht, wenn die Menge des entzogenen Sauerstoffs etwa 10 pCt. beträgt, für Kohlenstoff 7—8 pCt. Dies stimmt mit den Angaben der Diffusionstheorie überein; denn es steht zu erwarten, dass der Wasserstoff, seinem hohen Diffusionsvermögen zufolge, die äussern theilweise bereits reducirten Schichten des Oxydes leichter durchdringen als das Kohlenoxyd. Je höher die Temperatur, um so mehr nähert sich jede Curve einer geraden Grenzlinie, die wohl erreicht werden würde, wenn die Oxydation gleich von Anfang an stattfände und vor sich gehen würde, dass aller Wasserstoff in Wasser und alles Kohlenoxyd in Kohlensäure sich verwandelte; die höchsten Reductionszahlen entsprechen einer Umwandlung von nur etwa neun Zehntel Wasserstoff oder Kohlenoxyd in bezüglich Wasser und Kohlensäure.

Dass eine gewisse Zeitperiode vergehen muss — Incubationsperiode — bevor sich chemische Thätigkeit einstellt, und dass die Beschleunigung der Thätigkeit wächst bis ein Maximalgrad erreicht worden ist, lassen vermuthen, dass in den vorliegenden Fällen das, was Bunsen und Roscoe „chemische Induction“ nennen, in be-

trächtlicher Ausdehnung stattbat. Beim Oxydiren schwammigen Kupfers mittelst erhitzter Luft ist dies aber nicht wahrzunehmen.

Um die Dauer der Incubationsperiode zu bestimmen, wurde Kupferoxyd mit dem betreffenden Gase in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und der Moment notirt wo die erste Spur der Reduction sich kund gab. Das Mittel zahlreicher Versuche ist:

Temperatur	Incubationsperiode für Kohlenoxyd	Wasserstoff
160°	ungefähr 12 Min.	$1\frac{1}{3}$ Stunden
130°	- 35 -	6 -
118°	- $6\frac{3}{4}$ Stunden	12 -
100°	- $7\frac{1}{2}$ -	28 -
83—84°	- 11 -	180 - .

E. Schunk, „Identität des Indigopurpurins mit Indirubin". Der Verfasser reclamirt das von Baeyer und Emmerling vor einigen Jahren dargestellte [1]) und von Baeyer neuerdings [2]) ausführlicher beschriebene Indigopurpurin als das von ihm bereits in 1856 [3]) bekannt gemachte Indirubin.

Hr. J. N. Lockyer fährt fort von Zeit zu Zeit Notizen über Experimente zu veröffentlichen, welche auf die Bestätigung der von ihm unlängst aufgestellten Hypothese der Nichteinfachheit der Elemente hinzielen. In der Royal Society vom 29. v. M. theilte er mit, dass das Spectrum des Natriumdampfes, welches man durch langsame Destillation des Metalles im Vacuo erhält, eine gute Weile nur rothe und grüne Linien aufweist, während von der gelben keine Spur entdeckt werden kann. Grosse Mengen Wasserstoffs werden während der Operation frei, und es zeigen sich auch die Kohlenstofflinie und die sogenannte „rothe Structur". Nach dieser Behandlung ist das Metall, selbst in Rothgluth, nur höchst schwierig verflüchtigbar.

---

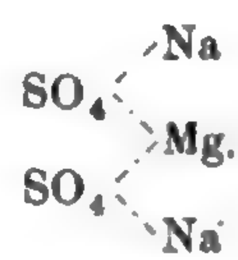
300. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Das Solvay-Verfahren hat sich zur Darstellung von Potasche wegen der Löslichkeitsverhältnisse von Kaliumbicarbonat und Salmiak nicht als geeignet erwiesen. Die Actiengesellschaft Croix in Croix stellt nach dem D. P. No. 5786, v. 6. Oct. 1878 Potasche, überhaupt kohlensaure Alkalien, nach diesem Verfahren her, indem sie das Ammoniak durch Trimethylamin ersetzt (welcher Körper ja bereits eine ausgedehnte Verwendung in der Technik findet und in grossen

[1]) Diese Berichte III, 514.
[2]) Ebendaselbst XII, 457.
[3]) Mem. of Manchester Phil. Soc., 2. Ser. XIV, 185—237.

Mengen aus der Rübenmelasse gewonnen wird). Es wird entweder Chorkalium mit einer conc. Lösung von doppelkohlensaurem Trimethylamin digerirt, oder Chlorkalium wird mit Trimethylamin gemischt und Kohlensäure eingeleitet. Man erhält 99.5 procentiges Kaliumcarbonat. Aus dem apparativen Theil des Verfahrens sei noch erwähnt, dass die Flüssigkeit, welche das Chlorkalium aufgelöst oder suspendirt enthält, in dem Reactionscylinder durch Pumpen in fortwährender Bewegung erhalten wird, bzw. als Sprühregen mit der Kohlensäure in Berührung kommt.

Nach einem Zusatzpatent (D. P. No. 6091, v. 13. Oct. 1878) hat J. A. W. Wolters in Kalk sein Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch Erwärmen von Natriumbisulfat und Magnesiumsulfat (vgl. S. 1946, Jahrg. XI der Ber.) insofern abgeändert, als er die nach der Destillation bleibende Doppelverbindung nicht mehr durch Krystallisation in ihre Bestandtheile zerlegt, sondern das Salz wird gepulvert und ohne weiteres mit Schwefelsäure versetzt. Beim Erhitzen geht zunächst Wasser fort und dann Anhydrid. Hierbei muss 1 Aequiv. Säure auf 2 Aequiv. Salz angewendet werden, da sonst die Hälfte der Säure wasserhaltig übergeht. Dem nach Entweichen des Anhydrids zurückbleibenden Salz giebt Hr. Wolters die Formel



Schröcker in Artern dampft Soole und ähnliche salzhaltige Flüssigkeiten nicht in den gebräuchlichen flachen Pfannen mit Unterfeuerung ab, da der sich so rasch absetzende gyps- und salzhaltige Pfannenstein manche Uebelstände herbeiführt, sondern er wendet trichterförmige Siedepfannen mit seitlicher Befeuerung an. An den verticalen Wänden des obern Theils der Pfanne, welche von den Feuerzügen umgeben sind, setzt sich nur Gyps, Salz garnicht, an. Aus einem am obern Ende der Pfanne befindlichen peripherischen Rohre tritt die Soole als Sprühregen ein und verhindert die Bildung von Bordsalz. Am untern Theil des Trichters schliesst sich eine mechanische Vorrichtung an, z. B. ein in einem seitlich nach oben gehenden Canal befindliches Paternosterwerk, durch welches das auskrystallisirte Gut herausgefördert wird. (D. P. No. 5647, v. 12. Nov. 1878.)

C. A. F. Meissner in Schöningen. Verfahren um Mischungen von Blancfixe und Zinkweiss zur Bereitung von Oelfarben anwendbar zu machen (Zusatzp. zu D. P. No. 4626, vgl. S. 860 diese Ber.) (D. P. No. 5926, v. 8. März 1878). Zu einer Sodalösung wird

so lange Zinksulfat gesetzt, als ein Niederschlag von Zinkcarbonat sich bildet. Dann wird mittelst Chlorbariums Bariumsulfat gefällt. Der Gesammtniederschlag wird ausgewaschen, geglüht und in kaltem Wasser abgeschreckt.

Rich. Falk in Berlin. Herstellung decorirter Metallflächen. (D. P. No. 5011, v. 19. Mai 1878.) Auf die Messing- oder Kupferfläche wird die Zeichnung mittelst einer Fettfarbe hervorgebracht. Dann wird durch Behandlung mit der entsprechenden Lösung eine Platin- oder Silberschicht auf dem freien Metall erzeugt, die Farbe wird entfernt und der Gegenstand in ein Bad eines ätzenden und färbenden Metallsalzes gebracht; z. B. in Eisen- oder Antimonchlorid für Zink, Eisen- oder Kupferchlorid für Kupfer und Messing, Kupferchlorid für Stahl. Sobald die Aetzung und Färbung sich vollzogen hat, wird der gebeizte Gegenstand dem Sonnenlichte ausgesetzt, wodurch der matte Farbenton gehörig intensiv wird. Schliesslich wird mittelst Schmirgel die Platin- oder Silberhaut abgerieben, so dass die ursprüngliche Farbe des Metalls wieder hervortritt. Soll die Zeichnung blank auf dunkelm Grunde erscheinen, so tritt die Versilberung nicht ein, sondern es wird gleich nach Auftragung der Farbe geätzt und die Farbe nachher abgewischt.

Paul Bredt in Barmen decorirt Metallplatten auf photographisch-chemischem Wege, indem dieselben zuerst mit einem Weingeistlack überzogen und dann mit einer Chromgelatineschicht versehen werde. Nach der Belichtung wird die lösliche Gelatine durch Wasser und der Lack durch Weingeist entfernt und die blosgelegten Metallflächen werden gebeizt. (D. P. No. 5204, vom 27. April 1878.)

Asa W. Wilkinson in New-York. Umwandlung gebrauchten Kalks aus den Gasanstalten in kaustischen Kalk. (Engl. P. No. 2916, v. 24. Juni 1878.) Da die pulverförmige Beschaffenheit des Gaskalks das Brennen desselben schwierig macht, so wird derselbe nach diesem Verfahren, so wie er von den Reinigungsbehältern kommt, mittelst einer Ziegelmaschine in Ziegel gepresst, welche sich leicht in einem Ofen brennen lassen. Nach etwa 30 Stunden ist die ganze Menge Feuchtigkeit, Kohlensäure, Ammon und Schwefelverbindungen ausgetrieben, was man an der Schwindungsgrösse der Kalkziegel wahrnehmen kann.

Carl Sievers und Co. in Hamburg. Gasbrenner für Heizzwecke. (D. P. No. 5609, vom 23. November 1878.) Das Gemisch von Gas und Luft passirt im obern Theil des Brenners ein feines Drahtgewebe, gelangt dann in den weiten Brennerkopf, der mit Messinggewebe überdeckt ist. Darüber befindet sich ein Deckel, dessen Rand gezahnt ist und aus dessen Zahnlücken die Flammen treten.

S. Egbert Judson in San Francisco. Darstellung eines neuen Explosivstoffs. (D. P. No. 6064, v. 26. Juli 1878.) — Explosivstoffe, die aus gaserzeugenden Körpern (Nitraten und Kohle) und Nitroglycerin bestehen, bedurften bisher von letzterm einer grossen Menge (30—40 pCt.), da ein geringerer Gehalt daran wegen vollständiger Aufsaugung die Explosibilität verhinderte. Auch die Hygroskopicität der Nitrate war ein Hemmnis. Der Erfinder überzieht nun die Pulvertheilchen mit einem Firniss, welcher jene nicht nur vor Feuchtigkeit schützt, sondern auch eine ganz dünne Schicht Nitroglycerin festhält. Letzteres macht infolge des vollkommenen Zusammenhangs, in welchem es die ganze Masse durchsetzt, diese explosionsfähig. Man schmilzt z. B. 19 Thl. Schwefel, 3 Thl. Harz und 2 Thl. Asphalt. Diese Körper bilden den Firniss. Dann wird allmälig ein Pulver von 70 Thl. Natriumnitrat und 10 Thl. Anthracit hinzugefügt und unter sorgfältiger Beobachtung der Temperatur so lange umgerührt, bis unter allmäliger Abkühlung die Körner nicht mehr aneinanderhaften. Dann wird die trockene Masse mit nur 1 bis 3 pCt. Nitroglycerin versetzt und bildet einen kräftigen Explosivstoff.

Eine Alex. Forsyth in Salford patentirte Erfindung von Schmiermitteln (Engl. P. No. 2964, v. 28. Juni 1878) besteht in dem Zusatz von 1 pCt. Silberoxyd (!) zu Fetten.

Franç. und Jacques Dupin in Paris rufen auf künstlichen Blumen, Federn u. dgl. irisirende Farben hervor, indem sie jene mit Fuchsin färben und dann mit Chlorgas behandeln. (Engl. P. No. 2591, v. 28. Juni 1878.)

Berichtigungen.

Heft 9,	Seite 1104,	Zeile 21 v. o.	lies:	„H_2O“ statt „H_{20}“.
-	-	- 18 v. u.	-	„Theile Wasser“ statt „Theile“.
-	- 1106,	- 15 v. o.	-	„Schwefelsäure“ statt „Salzsäure“.
-	- 1108,	- 26 v. o.	-	„$C_{18}H_{19}N_2O_2OH$“ statt „$C_{18}H_{20}N_2O_2OH$“.
-	- -	- 36 v. o.	-	„immer müsste“ statt „ferner“.
-	- 1109,	- 1 v. o.	-	„dessen“ statt „deren“.
-	- -	- 9 v. o.	-	„auf“ statt „auch“.
-	- 1110,	- 1 v. o.	-	„ja“ statt „aber“.
-	- -	- 20 v. o.	-	„wurden“ statt „werden“.
-	- 1130,	- 15 v. o.	-	„durch dessen Analyse die erwartete Formel“ statt „dessen Analyse durch die erwartete Formel“.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Juni 1879.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Sitzung vom 23. Juni 1879.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Vorstands-Mitglied, Hrn. Dr. R. Hoffmann aus Marienberg, das Mitglied der Gesellschaft, Hrn. Dr. G. Zierold aus Basel, sowie den als Gast in der Sitzung anwesenden Hrn. v. Waitz aus Cassel.

Der Vorsitzende theilt mit, dass Hr. Dr. C. Bischoff das Manuscript zum General-Register über die ersten zehn Jahrgänge der Berichte an das Bureau der Gesellschaft abgeliefert habe.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dr. James Blake, Berkeley, University of California;

J. W. Clark, Assist. a. Royal Indian College in Coopers Hill, Staines near London;

Rob. Henriques,
Jul. Bredt,
Ernst Erdmann,
Moritz Rühlmann, } Chem. Institut, Strassburg i. E.;

Max Lassberg, Freiburg i. Br., Thalstr. 12;

P. Becker,
M. Firle,
B. Landmann,
E. Mahn,
A. Müller,
F. Vollrath,
A. Panech,
H. Oberconz,
Dr. W. Lacoste, Assist. am } Chem. Laborat. d. Polytechnicums, Carlsruhe.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. Carl Rössler, Darmstadt, Frankfurterstr. 44 (durch R. Ihle und J. Reincke);

Dr. med. Schmelzhopf, Carlsruhe, Zähringerstr. 50 (durch A. Michaelis und W. Kelbe).

Für die Bibliothek sind als Geschenk eingegangen:

Kessler, Friedr. Ist das Atomgewicht des Antimons Sb 120 oder 122? Bochum 1879. (Vom Verf.)
Roscoe, H. E., und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. II. Band. I. Abthlg. Braunschweig 1879. (Vom Verf.)
Repertorium der technischen Literatur. Jahrg. 1877. Herausg. von Bruno Kerl. Leipzig 1879. (H.)
Menschutkin, N. Recherches sur l'influence exercée par l'isomérie des alcools et des acides sur la formation des éthers composés. 2me mémoire. St. Pétersbourg 1879. (Vom Verf.)
Graeff, Franz. Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe. Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1879. (Vom Verf.)
X. Bericht über die Thätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. Würzburg 1879.
Benjamin, M. On some new forms of apparatus. Sep. Abdr. (Vom Verf.)
Mixter, W. G. On Ethylidene Silver Sulphate. Sep. Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer: A. Pinner. Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

301. E. Wroblevsky: Ueber die Trennung des Orthoxylols von seinen Isomeren und über ein neues Xylidin.

(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Anwesenheit des Orthoxylols im Steinkohlentheeröl wies zuerst Jacobson hin. Er trennte dasselbe von den Isomeren mittelst des Sulfoderivats und wies darauf hin, dass die Menge desselben im Xylol des Steinkohlentheeröls bis zu 15 pCt. steigt.

Während ich mit den Amidoderivaten des Xylols arbeitete, gelang es mir, eine einfachere und schnellere Trennungsmethode des Orthoxylols aufzufinden. Diese Methode besteht in Folgendem. Das aus dem Steinkohlentheeröl durch fractionirte Destillation ausgeschiedene und durch Salpetersäure nach der Methode von Fittig gereinigte Xylol wird nitrirt und reducirt. Auf diese Art erhält man ein Gemisch der isomeren Xylidine, der Derivate des Meta- und Orthoxylols. Das Gemisch wurde mit einer äquivalenten Menge Eisessigsäure drei Tage hindurch erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse. Bei der fractionirten Destillation der ganzen Masse bestand der bis zu 310° übergehende Antheil aus Wasser, Essigsäure und unverändertem, essigsauren Xylidin. Ueber 320° ging Acetxylid über. Dieses Produkt entsprach seinen Eigenschaften nach dem von Hofmann und später auch von mir erhaltenen Acetxylid, es schmolz bei 127°. Es entspricht, wie schon früher erläutert, dem Xylidin von

der Structur $C_6H_2.CH_3.H.CH_3.NH_2$, ist also ein Derivat des Metaxylols.

Wird der bis zu 310° übergehende Antheil mit Natronlauge behandelt, so schwimmt noch viel unverändertes Xylidin auf. Dasselbe wird mit Wasserdämpfen abdestillirt und einem nochmaligen Erwärmen mit Eisessigsäure unterworfen. Nach dem Erwärmen erstarrt die Masse nicht mehr. Dieser Antheil wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei das über 320° übergehende Derivat sehr langsam krystallisirte und leicht schmolz. Der bis zu 310° übergegangene Antheil enthielt jedoch noch eine bedeutende Menge von Xylidin, das noch nicht in das Acetderivat übergegangen war. Der über 320° übergegangene Antheil bestand aus einem Gemenge von Acetxyliden. Das Xylidin, welches aus dem niedrig siedenden Antheile (bis zu 310°) ausgeschieden war, erwies sich als Derivat des Orthoxylols von der Structur $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2$, wie aus dem weiter unten Folgenden ersichtlich.

Das neue Xylidin, $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt, mit einem schwachen Geruche, der an Anilin erinnert. Es siedet bei 215°, krystallisirt nicht bei einer Abkühlung bis zu — 20° und hat das specifische Gewicht 0.9942 bei 20° C. Mit Säuren giebt es ausgezeichnet krystallisirte Salze.

Das salzsaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2HCl + \frac{1}{2}aq$, erhält man durch Auflösen des Xylidins in Chlorwasserstoffsäure. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in grossen, dichten Tafeln. Es lässt sich wie Salmiak sublimiren und wird aus der wässerigen Lösung durch starke Salzsäure niedergeschlagen.

Das salpetersaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_2H(NH_2).NHO_3$, wird durch Auflösen des Xylidins in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in grossen, rhombischen Tafeln, die leicht rosa gefärbt sind. Die Löslichkeit in Wasser ist gleich 2.70 Th. des Salzes auf 100 Th. Wasser.

Das saure schwefelsaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_2HNH_2H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, bildet sich durch Auflösen des Xylidins in Schwefelsäure. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; es krystallisirt in grossen, weissen, glänzenden Tafeln, enthält Krystallwasser, verliert aber beim Trocknen unter dem Exsiccator bei Weitem nicht alles Wasser, sondern nur 2.5 pCt., beim Trocknen bis zu 110° verliert es 6 pCt. und bis zu 135° 10 pCt., wobei es zugleich schmilzt.

Selbst bei directem Erwärmen des Salzes bis 135° war es nicht möglich, alles Wasser zu entfernen und die Menge desselben zu bestimmen, doch ist aus der Bestimmung der Schwefelsäure zu ersehen, dass das Salz dem sauren Salze entspricht und $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallisationswasser enthält.

Das saure oxalsaure Salz, $C_6H_3(CH_3)_2NH_2 . C_2H_2O_4$, wird durch Auflösen des Xylidins in Oxalsäure erhalten.

Weiter wurde das Xylidin durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Lösung desselben in Eisessigsäure in das Acetylderivat übergeführt.

Acetxylid, $C_6H_2(CH_3)_2H . NH . C_2H_3O$, ist eine krystallinische, in Alkohol und Essigsäure leicht, auch in Wasser nicht schwer lösliche Substanz. Aus einer schwachen Alkohollösung krystallisirt das Acetxylidin in schönen Tafeln mit weissem Glanze. Es schmilzt bei 131—132°.

Durch die Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindungen unterscheidet sich dieses Xylidin scharf genug von den übrigen bis jetzt bekannten Xylidinen. Zur Entscheidung der Frage, aus welchem Xylol dieses Xylidin erhalten wird, liess ich salpetrige Säure auf die alkoholische Lösung desselben einwirken, indem ich hoffte, durch die Zersetzung der Diazoamidoverbindung den Kohlenwasserstoff zu erhalten und dadurch die Frage zu entscheiden. Bei der Zersetzung bildeten sich jedoch nur Spuren des Kohlenwasserstoffes, die ganze Masse aber bestand aus einem Nitroprodukt, das als Oel erhalten wurde. Dieses Oel wurde mit der Zeit fest, besass einen Geruch nach bitteren Mandeln und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 56°. Dieses Produkt näher erforschen und dessen Zusammensetzung bestimmen konnte ich nicht, doch entsprach es seinen Eigenschaften nach vollkommen dem Nitroprodukt, das Jacobsen durch directes Nitriren des Orthoxylols erhalten hatte. Obgleich es also mir nicht gelungen ist, die Frage, welchem Xylol das von mir erhaltene Xylidin entspricht, direct zu entscheiden, so muss man dennoch aus der Zusammenstellung aller bekannten Xylidine und aus der Methode der Darstellung dieses Xylidins schliessen, dass es dem Orthoxylol entspricht.

Die Untersuchungen von Jacobsen haben gezeigt, dass das Steinkohlentheeröl alle drei Xylole enthält. Aus denselben können durch directes Nitriren und Reduciren nur je ein Xylidin dargestellt werden, wobei alle der Structur nach zu demselben Typus gehören werden. Dies ist zuerst von mir bewiesen und dann durch zahlreiche Thatsachen bestätigt worden.

Aus dem Paraxylol ist das Xylidin von Schaumann und aus dem Metaxylol von Hofmann und vielen Anderen dargestellt worden.

Das oben beschriebene, mit diesen Xylidinen isomere Xylidin entspricht jedoch dem Orthoxylol. Dafür spricht auch der Umstand, dass die Eigenschaften des neuen Xylidins und seiner Derivate sich denselben Eigenschaften derjenigen Xylidine nähern, die ihrer Structur nach demselben Typus entsprechen, was bekanntlich in allen ähnlichen Fällen stattfindet. So stellte z. B. V. Meyer zwei isomere Dibrom-

nitrobenzole, ihrer Structur nach ein und demselben Typus angehörig, dar; ich erhielt zwei Dibromnitrotoluole, die in ihren Eigenschaften nur geringe Unterschiede zeigten.

$C_6\,H_2\,Br_2\,H\,NO_2$ und $C_6\,H_2\,Br\,H\,Br\,NO_2$
Schmelzp. 60° Schmelzp. 58°.

$C_6\,H\,Br_2\,H\,NO_2\,CH_3$ und $C_6\,H\,Br\,NO_2\,H\,Br\,CH_3$
Schmelzp. 86—87° Schmelzp. 86—87°.

Xylidine	$C_6H_3CH_3HCH_3NH_2$	$C_6H_3(CH_3)_2HNH_2$	$C_6H_3(CH_3)HNH_2CH_3$
Siedepunkt	212°	215°	220—221°
Schmelzpunkt des Acetxylids . . .	127°	131—132°	138—139°
Zusammensetzung d. salzsauren Salzes	$C_8H_9NH_2HCl$	$C_8H_9NH_2HCl + \frac{1}{2}H_2O$	$C_8H_9NH_2HCl + H_2O$.

---

302. Arthur Gamgee u. Ernst Blankenhorn: Ueber Protagon.
(Eingegangen am 18. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1865 veröffentlichte Hr. Oscar Liebreich eine Abhandlung über eine von ihm in der Gehirnsubstanz entdeckte, phosphorhaltige Verbindung, der er den Namen Protagon (πρωταγος) gab [1]).

Er stellte diesen Körper folgendermaassen dar: Einem Thiere wurde die Carotis geöffnet und das Blut entzogen, dann, um letzteres vollständig zu entfernen, Wasser durch die Blutgefässe des Gehirns geleitet. Das von den Häuten befreite Gehirn wurde in einem Mörser zerrieben, mit Aether und Wasser bei 0° C. geschüttelt, die sich ausscheidende Flüssigkeit abgezogen und das Verfahren des Ausziehens mehrere Male wiederholt. Nachdem die Gehirnsubstanz durch Filtration von Aether und Wasser getrennt worden, wurde dieselbe mit 85pCt. Alkohol bei 45° C. digerirt und heiss filtrirt. Beim Erkalten auf 0° C. schied sich aus der Lösung ein reichlicher flockiger Niederschlag aus, der auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Aether so lange ausgewaschen wurde, bis im Filtrat kein Cholesterin mehr nachweisbar war, worauf der unlösliche Rückstand im Vacuum getrocknet wurde. Zum Umkrystallisiren verwendete Liebreich Weingeist von 45° C., filtrirte und liess möglichst langsam erkalten. Hierbei schied sich das Protagon in mikroskopischen Nadeln ab, die je nach dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit geringe Abweichungen in Anordnung und Form zeigen.

---

[1]) Oscar Liebreich: Ueber die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz. Ann. Chem. Pharm. 134, 29—44.

Liebreich führte eine Reihe von Analysen dieses Körpers aus und berechnete aus den Resultaten derselben für Protagon die Formel

$$C_{116}H_{241}N_4O_{22}P.$$

	Berechnet	Gefundenes Mittel
C_{116}	67.21	66.74
H_{241}	11.59	11.74
N_4	2.70	2.80
O_{22}	17.00	17.49
P	1.50	1.23.

Nach Liebreich ist Protagon schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol und Aether. In alkoholischer Lösung scheint es bei höherer Temperatur als 45° C. zersetzt zu werden. Mit Wasser quillt es gelatinös auf und bildet schliesslich damit eine opake Lösung. Ferner fand Liebreich, dass es sich in warmem Eisessig ebenfalls löst und daraus beim Erkalten krystallinisch wieder ausscheidet. Mit einer Barythydratlösung gekocht, zersetzt sich Protagon in Glycerinphosphorsäure, Fettsäuren, aus welchen Liebreich Stearinsäure abschied, und eine von ihm Neurin genannte Base, deren Platinverbindung er die Formel $C_5H_{14}NCl_3Pt$ gab. Diese Base wurde später als identisch mit jener befunden, welche Strecker aus der Galle abschied und Cholin nannte.

Trotz der grossen Genauigkeit, mit der Liebreich seine Untersuchungen ausgeführt, wurde später von Diaconow, Hoppe-Seyler und Thudichum die Existenz des Protagons als chemische Verbindung angefochten. Fast allgemein wurde dasselbe in Folge dessen als die Mischung eines phosphorhaltigen Körpers, des sogenannten Lecithins mit einem phosphorfreien, Cerebin genannten, angesehen und als Beweis dieser Ansicht angeführt, dass der Phosphorgehalt des Protagons durch Behandlung desselben mit Aether sich verringert. Doch geben Diaconow, sowie Hoppe-Seyler zu, dass der Phosphor sehr fest an der Substanz haftet und nur bis zu einem gewissen Grade derselben entzogen werden kann, wogegen Thudichum behauptet, durch häufiges Ausziehen mit Aether ganz phosphorfreies Cerebrin erhalten zu haben. Nach Diaconow enthält Protagon nach vollständiger Erschöpfung mit Aether nur noch 1 pCt. Phosphor, was nach unseren und auch Liebreich's Analysen nahezu dem Phosphorgehalt der chemisch reinen Substanz entspricht.

Es ist nicht unsere Absicht, uns in dieser Abhandlung auf eine eingehende Kritik der bis jetzt überöffentlichten Untersuchungen und der hieraus gezogenen Schlüsse einzulassen. Vielmehr wollen wir uns hier damit begnügen, einige Thatsachen folgen zu lassen, die es uns als unmöglich erscheinen lassen, den Ansichten Diaconow's und Hoppe-Seyler's über Protagon beizupflichten.

Liebreich beschrieb das Protagon als einen weissen, nicht hygroskopischen Körper, welcher bei richtiger Behandlung krystallisirt erhalten werden kann, welche Beschreibung sich nach unseren Erfahrungen auch als vollständig richtig erwiesen hat.

Cerebrin ist ein höchst unvollkommen bekannter Körper, der von seinem Entdecker durch Kochen von Gehirn mit Barythydrat erhalten wurde [1]). Mit welchem Recht derselbe indess als ein ursprünglicher Bestandtheil der Gehirnsubstanz und nicht als ein Zersetzungsprodukt derselben angesehen wird, wollen wir hier nicht näher untersuchen. Uns scheint diese Annahme nicht wahrscheinlich! Hoppe-Seyler beschreibt Cerebrin als ein leichtes, weisses, sehr hgyroskopisches Pulver [2]).

Das Lecithin wird von Diaconow selbst als ein gelblich weisser, wachsartiger, sehr hygroskopischer Körper beschrieben [3]). Ist es nun nicht im höchsten Grade befremdend, dass ein Gemenge dieser zwei, gewöhnlich amorphen, sehr hygroskopischen Körper eine krystallisirbare, weisse und absolut nicht hygroskopische Substanz sein soll, was genau der Fall sein müsste, wenn Diaconow's Hypothese richtig wäre!

Schon im Jahre 1877 führte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Larmuth erneuerte Untersuchungen über das Protagon aus, die, so weit dieselben ausgedehnt wurden, vollständig befriedigend ausfielen. Trotzdem schien es uns, um eine bestimmte Ansicht über die Natur des Protagons zu gewinnen, geboten, diese vorläufigen Untersuchungen noch bedeutend auszudehnen und hauptsächlich eine grössere Anzahl Bestimmungen sämmtlicher im Protagon enthaltenen Elemente zu machen. Hiermit sind wir nun kürzlich zu Ende gekommen und erlauben uns, bevor wir die Zersetzungsprodukte des genannten Körpers studiren, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Darstellungsmethode für Protagon.

Anfangs verfolgten wir zur Darstellung von Protagon genau Liebreich's Methode in all ihren Einzelheiten, und blieben schliesslich, nach mehrfachen kleinen Abänderungen derselben, bei folgender vereinfachter Darstellungsmethode stehen.

---

[1]) Dr. Wilhelm Müller. „Ueber die chemischen Bestandtheile des Gehirns." Zweite Abhandlung. Ann. Chem. Pharm. 105, 361.

[2]) „Auf diese Weise dargestellt, bildet das Cerebrin ein leichtes, weisses, sehr hygroskopisches Pulver etc." Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologisch- und pathalogisch-chemischen Analyse. 3. Aufl. S. 169.

[3]) Das reine Lecithin stellt eine gelblich weisse, wachsartige, in dünner Schicht ausgebreitet, seidenglänzende, sehr hygroskopische Masse dar." Diaconow „Ueber die chemische Constitution des Lecithins." Centralblatt f. med. Wissensch. 1868, S. 2.

Ganz frisches, von Blut und Häuten möglichst vollständig befreites und zerkleinertes Gehirn wurde während etwa 10—12 Stunden in einem grossen Incubator, der beständig auf 45° erhalten wurde, mit 85 pCt. Alkohol digerirt, heiss filtrirt und die ungelöste Gehirnsubstanz mit neuen Mengen Alkohol behandelt. Das Verfahren wurde 4—5 mal, oder auch so lange wiederholt, als sich beim Abkühlen des Filtrats auf 0° C. noch ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag abschied. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt und in einer Flasche mit Aether geschüttelt, um das Cholesterin und andere in Aether lösliche Körper zu entfernen. Die durch Decantiren und Filtriren von letzterem getrennte Substanz wurde zwischen Filtrirpapier an der Luft und dann über Schwefelsäure- oder Phosphorsäureanhydrid im Exsiccator getrocknet, der so erhaltene, schneeweisse Körper gepulvert, mit etwas Wasser angefeuchtet, in Weingeist suspendirt und langsam auf 45° erhitzt. Beim sehr allmäligen Erkalten scheidet sich aus der nahezu concentrirten Lösung das Protagon in Nadeln ab, die sich meistens rosettenförmig zusammenlagern und die bei vollständiger Concentration der Lösung, genau Liebreich's Angaben entsprechend, ein gekrümmtes Aussehen annehmen. Findet das Erkalten indessen rascher statt, so scheidet sich der Körper in amorpher, granulirter Form ab. Das so umkrystallisirte Protagon wurde auf einem Filter gesammelt, mit Aether ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Bei weiterem Umkrystallisiren wurde die Substanz jeweils vor dem Auflösen tüchtig mit Aether geschüttelt.

Die Analysen wurden von mehreren Portionen eines zu verschiedenen Zeiten und auf verschiedene Art und Weise aus der Gehirnsubstanz verschiedener Thiere dargestellten Körpers ausgeführt. Zu den Verbrennungen verwendeten wir chromsaures Blei unter Vorlage reichlicher Mengen reducirter Kupferdrehspähne. Die Stickstoffbestimmungen wurden alle nach Dumas'scher, die Phosphorbestimmungen theils nach Carius'scher Methode (No. 1 u. 2), theils durch Zusammenschmelzen der Substanz mit Soda und Salpeter und nachherige Fällung der Lösung mit Magnesiagemisch ausgeführt. Folgendes sind die Resultate der von uns ausgeführten Analysen.

1) Zweimal umkrystallisirtes, aus Ochsengehirn dargestelltes Protagon.

0.288 g	Subst.	gaben	66.46	pCt.	C	und	10.96 pCt.	H
0.326 -	-	-	66.58	-	C	-	10.72 -	H
0.355 -	-	-	2.3	-	N			
0.262 -	-	-	2.6	-	N			
0.296 -	-	-	1.094	-	P			
0.305 -	-	-	1.107	-	P.			

2) Zweimal umkrystallisirtes, aus Ochsengehirn dargestelltes Protagon. Von No. 1 verschiedene Substanz.

0.284 g Subst. gaben	66.34 pCt.	C	und	10.56 pCt.	H
0.2968 - -	66.35 -	C	-	10.78 -	H
0.388 - -	2.4 -	N			
0.782 - -	1.032 -	P			
0.5368 - -	1.081 -	P.			

3) Einmal umkrystallisirtes, aus Hundegehirn dargestelltes Protagon.

0.325 g Subst. gaben	66.3 pCt.	C	und	10.52 pCt.	H
0.25 - -	66.6 -	C	-	11.06 -	H.

4) Viermal umkrystallisirtes, aus Pferdegehirn dargestelltes Protagon.

0.214 g Subst. gaben 66.26 pCt. C und 10.48 pCt. H.

5) Dreimal umkrystallisirtes Pratagon, erhalten durch Umkrystallisiren der Substanz No. 2.

0.214 g Subst. gaben	66.3 pCt.	C	und	10.47 pCt.	H
0.48 - -	2.29 -	N			
0.5164 - -	1.027 -	P.			

Diese Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt:

	I		II		III		IV	V
C	66.46	66.58	66.34	66.35	66.3	66.6	66.26	66.3
H	10.96	10.72	10.56	10.78	10.52	11.06	10.48	10.47
N	2.3	2.6	2.4	—	—	—	—	2.29
P	1.094	1.107	1.032	1.081	—	—	—	1.027.

Aus obigen Zahlen berechnen wir für Protagon die entsprechende Formel: $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$, der wir indes keine Bedeutung beilegen, da es erst nach Feststellung der Zersetzungsprodukte vom Protagon möglich ist, eine solche definitiv aufzustellen.

	Berechnet		Gefundenes Mittel
C_{160}	1920	66.45	66.39
H_{308}	308	10.66	10.69
N_5	70	2.42	2.39
P	31	1.07	1.068
O_{35}	560	19.40	—
	2889	100.00.	

Die physikalischen Eigenschaften des Protagons wurden von uns genau so gefunden, wie sie Liebreich bereits beschrieben, doch wollen wir nicht unterlassen noch hinzuzufügen, dass die Schmelzpunktbestimmung der reinen, trockenen Substanz ergab, dass Protagon bei 150° C. sich zu bräunen und bei 200° C. zu schmelzen beginnt, wobei sich ein tiefbrauner Syrup bildet.

Um zu zeigen, dass Protagon durch längere Einwirkung von kochendem Aether zersetzt wird, wurde zweimal umkrystallisirte Substanz

(dieselbe die zu Analyse 2 diente) in einer mit Rückflusskühler versehenen Kochflasche mit einem grossen Quantum Aether übergossen, derselbe 15 Stunden hindurch im Kochen erhalten, erkalten gelassen, filtrirt, und die ungelöste Substanz aus Weingeist umkrystallisirt. Der Körper scheidet sich in körnigen Massen aus, die indess unter dem Mikroskop von Protagon verschiedenes Aussehen besitzen.

Eolgende Zusammenstellung veranschaulicht den Unterschied in der Zusammensetzung von Protagon und derjenigen des aus demselben durch 15stündiges Kochen mit Aether erhaltenen Körpers.

	Protagon		
C	66.34	63.2	63.1
H	10.56	10.3	9.4
N	2.40	—	—
P	1.03	0.72	— .

Indem wir hiermit den Bericht über unsere Untersuchungen schliessen, glauben wir durch dieselben Liebreichs Angaben im Wesentlichen bestätigt und den Beweis von der Existenz des Protagons als chemische Verbindung geliefert zu haben. Die Zersetzungsprodukte desselben gedenken wir in der nächsten Zeit einem eingehenden Studium zu unterwerfen.

Manchester, im Mai 1879.

Physiologisches Laboratorium von Owen's College.

---

303. H. Köhler: Erwiderung an Hrn. Kraut.

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Kraut sieht sich (diese Berichte XII, 1076) veranlasst, auf meine Mittheilung über das Quecksilberjodid einige Bemerkungen zu machen, auf die ich nur Folgendes zu erwidern habe.

Hr. Kraut stellt Angaben und Vermuthungen (siehe die Krystallisation von Quecksilberjodid durch Zersetzung seiner Doppelverbindung mit Nitrat) meinen Beobachtungen gegenüber. In wie weit dies gerechtfertigt ist, lasse ich dahin gestellt. Er macht mich ferner darauf aufmerksam, dass ich Ergänzungen und Erläuterungen zu der Angabe von Schlesinger in seinem Buche hätte finden können. Ich bedauere es lebhaft, dass ich dieselben übersehen konnte, kann aber nur einen geringen Theil der Schuld hiervon mir selbst zumessen. Ich habe mich eben über das Quecksilberjodid, wie dies wohl jeder Andere auch thun würde, da orientirt, wo das Handbuch von Gmelin-Kraut diesen Gegenstand behandelt. Auf spätere diesbezügliche Angaben hätte vielleicht verwiesen werden können.

Was aber meine Angabe über den Schmelzpunkt des Quecksilberjodids anlangt, so halte ich dieselbe auch heute noch aufrecht. Für

mich liegt eben in dem Umstand, dass die von Oppenheim[1]) dargestellte Verbindung HgBrJ bei einer Temperatur schmilzt, welche genau in der Mitte liegt zwischen dem Schmelzpunkt des Bromids und dem seither angegebenen des Jodids, kein zwingender Grund zu der Annahme, dass dadurch die Richtigkeit dieser seitherigen Angabe bestätigt wird, denn „durchgreifende und gesetzmässige Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammensetzung sind bis jetzt nicht bekannt“ [2]). Das dem Quecksilberbromjodid analoge Aethylenbromjodid, $CH_2J - CH_2Br$, zeigt in eclatanter Weise das Trügerische einer derartigen Annahme:

		Schmp.	Mitte
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	$+ 9^0$	$+ 41^0$.
Aethylenjodid	$C_2H_4J_2$	$+ 73^0$	

Das Aethylenbromjodid hingegen schmilzt bei $+ 28^0$. Derartige Beispiele liessen sich vermuthlich noch mehrere auffinden.

Aber gerade eben weil der Schmelzpunkt meines Präparats höher liegt als der seither angegebene, halte ich ihn für den richtigeren, denn es ist bekannt, dass häufig sehr geringe Beimengungen den Schmelzpunkt einer Substanz erheblich erniedrigen können. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass meine Präparate alle schön krystallisirt erhalten waren, und von verschiedenen Darstellungen (auch nach verschiedenen Methoden) herrühten. Beispielsweise gab ein aus Salzsäure umkrystallisirtes Produkt bei der Analyse 43.96 pCt. Quecksilber, während die Theorie 44.05 pCt. verlangt. Aus dem oben angeführten Grund lege ich indessen auf dieses Resultat keinen besonderen Werth, und führe dasselbe nur an, um dem Vorwurf zu begegnen, dass die von mir auf den Schmelzpunkt untersuchten Präparate vielleicht kein Quecksilberjodid gewesen sind.

„Der Schmelzpunkt von Legirungen und Gemischen ist von dem der einzelnen Bestandtheile verschieden, und zwar sehr häufig niedriger als derjenige des leichtschmelzbarsten der Bestandtheile [3])“. Diese Erscheinung findet aber gerade bei Mischungen von Quecksilberchlorid mit Quecksilberjodid in hervorragender Weise statt, wie Hr. Kraut aus meiner letzten Mittheilung über Quecksilberchlorojodid ersehen kann. Ja sogar ein in der Reibschale erzeugtes rohes Gemenge von Sublimat und Quecksilberjodid zeigt dies Verhalten noch in auffallendster Weise. Es ist aber nicht unmöglich, dass dem durch Fällung erhaltenen Quecksilberjodid noch hartnäckig etwas Sublimat etc. anhaftet, wodurch dann natürlich der Schmelzpunkt des Präparats herabgedrückt werden würde.

---

[1]) Diese Berichte II, 571.
[2]) Gmelin-Kraut, I, 1, pag. 380.
[3]) Gmelin-Kraut, l. c.

Hr. **Kraut** scheint zu glauben, dass ich ihn für die Angaben der verschiedensten Chemiker, die sich in seinem Handbuch zusammengestellt finden, verantwortlich machen will. Eine solche Aufforderung wäre aber einfach absurd, und sie ist gewiss bei vorurtheilsfreier Lektüre meiner kurzen Notiz darin nirgends zu finden.

Delft, am 17. Juni 1879.

---

304. M. Conrad: Ueber den Formyltricarbonsäureester.

[Aus dem chemischen Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 19. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei meinen zuletzt mitgetheilten Versuchen über die Darstellung einfach und zweifach organisch substituirter Malonsäuren habe ich auch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf festen, alkoholfreien Natriummalonsäureester erwähnt. Seitdem wiederholte ich den Versuch mit grösseren Quantitäten und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Der Formyltricarbonsäureäthylester ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die hauptsächlich zwischen 254—260° übergeht. Sie besitzt das specifische Gewicht 1.10 bei 19° gegen Wasser von 15°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0.1725 g Substanz lieferten 0.1155 g Wasser und 0.3275 g Kohlensäure
2) 0.1825 g - - 0.120 g - - 0.3475 g - -

	Gefunden		Berechnet für $CH(COOC_2H_5)_3$
C_{10}	51.77	51.91	51.72
H_{16}	7.44	7.31	6.90
O_6	—	—	41.38
			100.00.

Mit ungefähr der doppelten Menge der zur Verseifung nöthigen, mässig concentrirten Kalilauge versetzt, erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark und nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade war die ölige Schicht vollständig verschwunden. Nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt war, wurde auf Zusatz von Chlorbarium ein Niederschlag erhalten. Derselbe wurde ausgewaschen, mit Salzsäure zersetzt und die in Lösung befindliche, organische Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, dessen Schmelzpunkt anfangs bei 129° lag, nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser in Aether bis 132° stieg.

Die Analyse ergab für diese Säure folgende Zahlen:

0.1345 g Substanz lieferten 0.0410 g Wasser und 0.170 g Kohlensäure = 3.39 pCt. Wasserstoff und 34.37 pCt. Kohlenstoff.

Der Schmelzpunkt wie die Analyse weisen auf Malonsäure hin, für die sich 3.85 pCt. Wasserstoff und 34.61 pCt. Kohlenstoff berechnen.

Um mir über die Natur der vorliegenden Säure Gewissheit zu verschaffen, bereitete ich durch Fällung einer neutralen wässerigen Ammonsalzlösung dieser Säure mit Silbernitrat das Silbersalz und analysirte dasselbe.

1) 0.2515 g gaben 0.020 g Wasser und 0.102 g Kohlensäure,
2) 0.1745 g - 0.118 g Silber.

Auch diese Analyse stimmt für malonsaures Silber:

	Gefunden		Berechnet
C_3	11.06	—	11.33
H_2	0.88	—	0.63
Ag_2	—	67.62	67.92
O_4	—	—	20.12.

Der Formyltricarbonsäureester erleidet also durch Verseifung mit Kalilauge folgende Zersetzung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \vdots \\ CHCOOC_2H_5 + 4KOH = \\ \vdots \\ COOC_2H_5 \end{array} \begin{array}{l} COOK \\ \vdots \\ CH_2 \quad + CO_3K_2 + 3C_2H_5OH, \\ \vdots \\ COOK \end{array}$$

und die Darstellung der freien Formyltricarbonsäure, deren Existenz ich von vornherein bezweifelte, aber nach der Analyse einer jetzt als unrein erkannten Substanz in meiner ersten Mittheilung doch annehmen zu müssen glaubte, scheint nicht möglich zu sein.

---

305. L. Barth u. G. Goldschmiedt: Studien über die Ellagsäure.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 20. März 1879.]

(Eingegangen am 20. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als wir vor ungefähr einem Jahre festgestellt hatten [1]), dass der bei der Destillation von Ellagsäure über Zinkstaub entstehende Kohlenwasserstoff Fluoren oder Diphenylenmethan sei, haben wir die Ansicht ausgesprochen, dass es möglich sein werde, mit Zuhilfenahme dieser Reaction die Constitution der Ellagsäure zu ermitteln.

Wir haben uns seither eingehend mit dieser Frage beschäftigt und sind in der That zu Resultaten gelangt, welche nicht nur die Structur der Ellagsäure mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit erkennen lassen, sondern auch über die Beziehungen dieser Substanz zur Gallus-, Gerb- und Rufigallussäure ein ziemlich klares Bild geben.

[1]) Akad. Ber. LXXVII, II. Abth. Februarheft 1878.

Im Nachstehenden beschreiben wir zunächst unsere Versuche, und wollen zum Schlusse die sich an dieselben knüpfenden theoretischen Fragen erörtern.

Das Material zu unserer Untersuchung haben wir nach dem in oben citirter Abhandlung beschriebenen Verfahren aus Dividivischoten dargestellt und dasselbe durch häufiges Auskochen mit siedendem Alkohol und Wasser gereinigt; es hatte dann doch noch immer eine etwas dunklere Farbe als die durch Abscheidung aus einem Salze erhaltene reine Ellagsäure, war aber doch rein, wie nachstehende Analyse beweist, und konnte ohne Weiteres für die Mehrzahl unserer Versuche verwendet werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}$
C	49.53	49.70
H	3.34	2.96.

Diese Zahlen stimmen für die der wasserhaltigen Ellagsäure zukommende Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$ oder $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, wie dieselbe in verschiedener Weise von verschiedenen Forschern aufgefasst wird.

Merklein und Wöhler[1]) fanden nämlich, dass die Benzoarsäure, welche bekanntlich identisch mit Ellagsäure ist, bei 120° getrocknet, zwei Moleküle Wasser abgebe, die schon bei 100° zu entweichen beginnen, dass aber die so getrocknete Säure allmälig das Wasser aus der Luft wieder aufnehme, was nicht stattfinde, wenn die Entwässerung bei 200° vorgenommen werde; demgemäss mussten diese Forscher annehmen, dass die beiden Wassermoleküle gegenüber der wasserfreien Säure dieselbe Rolle spielen und gaben der wasserhaltigen auch die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$.

Auch Remhold[2]) beobachtete boim Trocknen lufttrockener Ellagsäure bei 128° einen Gewichtsverlust, der zwei Molekülen Wasser entspricht.

Im Widerspruche hiemit sagt H. Schiff[3]): „Die lufttrockene Ellagsäure, $C_{14}H_8O_9 + H_2O$, verliert das Wassermolekül bei 100°, nimmt dasselbe aber in feuchter Luft wieder auf. Die bei 100° getrocknete Verbindung fängt bei etwa 180° an aufs Neue Wasser zu verlieren, aber erst bei 200—210° verwandelt sie sich in die Verbindung $C_{14}H_6O_8$, welche man bisher als trockene Ellagsäure betrachtet hat."

Schiff hält daher das bei 100° austretende Wasser für Krystallwasser, das bei 180—200° abgegebene für in Folge Anhydridbildung ausgeschiedenes.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 55, 133.
2) Ann. Chem. Pharm. 193, 285.
3) Ann. Chem. Pharm. 170, 43.

Die Differenzen in den Beobachtungen der genannten Chemiker veranlassten uns, Trockenbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen auszuführen.

	Gefunden								Berechnet für $2H_2O$	Berechnet für H_2O
H_2O	10.82	10.89	10.85	10.65	10.68	10.79	8.97	9.07	10.65	5.32.

Unter 100° wird das Wasser nur äusserst langsam abgegeben; mehrere Proben lufttrockener Ellagsäure gaben, mehrere Tage lang auf 70° und auf 80° erhitzt, nicht einmal ½ pCt. ihres Gewichtes an Wasser ab, und dasselbe Verhalten wurde auch beim Stehen der Säure über Schwefelsäure in vacuo beobachtet. Bei 110° getrocknete Säure nimmt unter einer Glocke neben Wasser stehend wieder Wasser auf; bis zum Gehalte von 9 pCt. findet dies rasch statt, während der letzte Rest nur langsam hinzutritt, wohl nur, weil die untersten Schichten der wasserfreien Substanz den Wasserdämpfen schwerer zugänglich sind. Bei 210° getrocknete Ellagsäure addirt unter gleichen Umständen auch Wasser, jedoch äusserst langsam. Die bei irgend einer über 100° gelegenen Temperatur auf Gewichtsconstanz getrocknete Säure fängt beim weitern Erhitzen erst bei so hohen Temperaturen wieder an, an Gewicht abzunehmen, dass sich schon an der Farbenveränderung partielle Zersetzung erkennen lässt.

Zur Controle wurde auch die wasserfreie Säure analysirt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_6O_8$
C	55.38	55.62	55.95 [1])	55.62
H	2.46	2.40	2.36	1.99.

Für die Beurtheilung der Structur der Ellagsäure war es von Wichtigkeit, eine klare Anschauung über die Zusammensetzung ihrer Salze zu haben; diese konnte aus dem vorliegenden analytischen Materiale nicht gewonnen werden. Es haben seiner Zeit Merklein und Wöhler [2]) eine Reihe von Salzen dargestellt (Kalium-, Natrium-, Barium-, Calcium-, Bleisalz), mit Ausnahme des Kalisalzes, welches vollständig analysirt war, wurden nur die Metalle bestimmt. Aus diesen Bestimmungen scheint hervorzugehen, dass Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ ist, so dass die Formel des Natronsalzes, welches von diesen Forschern durch Fällen einer Lösung von Ellagsäure in Natronhydrat durch Kohlensäure erhalten wurde, $C_{14}H_4Na_2O_8$ wäre; auf dieselbe Formel der Ellagsäure beziehen auch Ernst und Zwenger [3]) das nur ein Atom Natrium enthaltende, saure, schön krystallisirte Salz,

[1]) Die zu dieser Analyse verwendete Substanz wurde aus dem reinen Ammoniaksalze durch verdünnte Salzsäure abgeschieden und mit heissem Wasser gewaschen, hierauf bei 120° getrocknet.

[2]) L. c.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 159, 27.

welches bei der Behandlung von Gallussäureäthyläther mit kohlensaurem Natrium entsteht.

Wenn also Schiff sagt: „Mit der Formel $C_{14}H_8O_9$ stehen indessen die bekannten drei Natriumsalze $C_{14}H_7NaO_9$, $C_{14}H_6Na_2O_9$, $C_{14}H_5Na_3O_9$ im besten Einklang," so thut er dies wohl mit Rücksicht auf die aus seinen Arbeiten abgeleiteten Speculationen, aber im Widerspruche mit der bekannten Zusammensetzung dieser Salze.

Wir haben es für nothwendig gehalten, uns durch den Versuch über diesen Punkt zu informiren, und haben zu diesem Behufe auch das Natronsalz gewählt, welches wir auf folgende Art bereiteten.

Ellagsäure wurde so lange mit einer mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Natrium gekocht als noch Kohlensäureentwicklung stattfand; sie färbte sich hiebei viel heller und löste sich schliesslich beinahe ganz auf; die gelbbraune Flüssigkeit wurde filtrirt und erkalten gelassen; es schied sich ein hellgelb gefärbtes Salz aus, welches unter dem Mikroskope zu Büscheln vereinigte Nadeln darstellte; das Salz wurde wiederholt mit kaltem Wasser durch Decantation gewaschen und schliesslich auf ein Filter gebracht. An der Luft verändert es sich leicht, namentlich so lange es noch feucht ist, wobei es sich grün färbt. Es wurde bei 110° getrocknet und analysirt.

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_4Na_2O_8$
C	48.68	—	—	48.55
H	1.65	—	—	1.16
Na	—	12.70	12.73	13.29.

Diese Zahlen stimmen im Kohlenstoffgehalte sehr gut mit den berechneten überein, hingegen wurde etwas zu wenig Natrium, dem entsprechend zu viel Wasserstoff gefunden; wir hofften zu genaueren Werthen zu gelangen, wenn wir das Salz nach dem Vorgange von Merklein und Wöhler darstellten.

Es wurde daher Ellagsäure in kaustischer Natronlauge gelöst, in die Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet und, wie oben beschrieben, gewaschen und getrocknet. Das Salz glich dem zuerst beschriebenen vollkommen, nur war dessen Krystallisation unter dem Mikroskope noch deutlicher. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält noch ein Molekül Krystallwasser, das bei 110° entweicht (gefunden 4.68, berechnet 4.95 pCt. H_2O). Bei der Analyse der bei 110° getrockneten Substanz wurden auch mit der Theorie besser übereinstimmende Zahlen erhalten.

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_4Na_2O_8$
C	48.55	—	—	48.55
H	1.57	—	—	1.16
Na	—	12.89	13.09	13.29.

Wir sind nicht in der Lage, mit Bestimmtheit die Ursache anzugeben, weshalb die Natriumbestimmungen stets etwas zu niedrige, die Wasserstoffbestimmungen zu hohe Zahlen ergaben; wahrscheinlich dürfte dieselbe in der Unbeständigkeit der Salze zu suchen sein; trotzdem geht aus unseren Analysen doch mit Sicherheit hervor, dass die Salze der Ellagsäure auf diese als $C_{14}H_6O_8$ zu beziehen sind und nicht als $C_{14}H_8O_9$, wie aus beistehender Zusammenstellung zu entnehmen ist.

	Gefunden im Mittel	$C_{14}H_4Na_2O_8$	$C_{14}H_6Na_2O_9$
C	48.61	48.55	46.15
H	1.61	1.16	1.64
Na	12.85	13.23	12.63.

Nachdem wir uns vergeblich bemüht haben, ein gute Zahlen lieferndes Bariumsalz darzustellen, standen wir von dem weiteren Studium von Salzen der Ellagsäure ab.

Eine weitere Thatsache, welche als Stütze der älteren Ansicht, die Formel der trockenen Ellagsäure sei $C_{14}H_6O_8$ angeführt werden könnte, ist die Zusammensetzung ihres Acetylderivates. Schon Schiff[1]) hat ein solches durch Erhitzen bei 100° getrockneter Ellagsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten; seine durch Zersetzen der Verbindung mit Magnesia und Bestimmung der in Lösung gegangenen Magnesia als Pyrophosphat ausgeführte Analyse ergab den Eintritt von $4(C_2H_2O)$. Nachdem es von fundamentaler Wichtigkeit war, festzustellen, wie viele Phenolhydroxyle in der Ellagsäure enthalten seien, glaubten wir die Acetylirung noch einmal vornehmen zu sollen, umsomehr, als seither Liebermann[2]) eine Methode vorgeschlagen und bei einer Reihe von Substanzen mit Erfolg angewendet hat, welche eine schnellere und vollständigere Einführung des Acetyls bei verhältnissmässig niederer Temperatur ermöglicht. Es wurden hiernach gleiche Gewichtsmengen Ellagsäure und wasserfreien essigsauren Natrons zwei Tage lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler gekocht. Die Ellagsäure löst sich hiebei nur zum geringsten Theile auf. Die nach dem Erkalten erstarrende Masse wurde bis zur Erschöpfung mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 100° getrocknet. Die so erhaltene Substanz stellt ein gelbes Pulver dar, welches, wie auch Schiff bei seiner Acetylverbindung beobachtete, die Eisenchloridreaction der Ellagsäure nicht giebt. Sie unterscheidet sich von letzterer auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinbleche; während diese hiebei ohne zu schmelzen verkohlt, findet bei der Acetylverbindung Schmelzen statt. Der Schmelzpunkt kann im Haarröhrchen nicht bestimmt werden, da derselbe sehr hoch liegt.

[1]) L. c. [2]) Diese Berichte XI, 1618.

Eine Verbrennung konnte über die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen keinen Aufschluss geben, wohl aber darüber, ob der Eintritt derselben in $C_{14}H_6O_8$ oder in $C_{14}H_8O_9$ stattgefunden habe.

	Gefunden
C	56.71
H	3.23.

Alle auf die Formel $C_{14}H_6O_8$ beziehbaren Acetylderivate haben circa 56 pCt. Kohlenstoff, die auf $C_{14}H_8O_9$ zurückführbaren circa 54.5 pCt.

Der oft wiederholte Versuch, das Acetyl quantitativ nach der von Schiff gebrauchten Methode, mit Magnesia zu bestimmen, führte zu höchst unbefriedigenden Resultaten. Wir haben in dieser Beziehung dieselbe Erfahrung gemacht, zu der bereits Klobukowski[1]) bei der Acetylrufigallussäure gelangte, dass man nämlich mittelst dieses Verfahrens übereinstimmende Werthe nicht erhält.

Wir zersetzten hierauf die Acetylverbindung mit Kalihydrat und destillirten die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit. Die übergegangene Essigsäure wurde mittelst Bariumcarbonat bestimmt. Auch dieses Verfahren gab keine brauchbaren Werthe, es wurde daher noch folgendes versucht, welches übrigens auch nicht das Maass wünschenswerther Schärfe besitzt.

Eine gewogene Menge der Verbindung wurde nämlich mit einer wässerigen Lösung von Bariumhydroxyd etwa eine halbe Stunde gekocht (da die trockene Acetylverbindung von dem Barytwasser nur sehr schwer benetzt wird, hat es sich als zweckmässig erwiesen, dieselbe vorerst mit ein paar Tropfen Alkohol zu befeuchten); das überschüssige Barium wird hierauf durch Kohlensäure gefällt und das kohlensaure Barium nach dem Aufkochen sammt der Ellagsäure abfiltrirt, der Niederschlag gut mit heissem Wasser gewaschen und im Filtrat das gelöste Barium durch Schwefelsäure ausgefällt.

	Gefunden			Berechnet für	
				$4(C_2H_3O)$	$5(C_2H_3O)$
Acetyl	40.6	41.6	37.8	36.5	41.9.

Es geht aus diesen Daten allerdings nicht mit Sicherheit hervor, dass das Acetylprodukt $5(C_2H_3O)$ enthalte, doch scheint uns dies immerhin wahrscheinlicher, als dass deren nur vier vorhanden seien.

Verhalten bei der Destillation über Kalk oder Natronkalk.

Trockene Ellagsäure wurde mit dem 5—6 fachen ihres Gewichtes an Kalk innig gemicht, in ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr gefüllt, eine Schicht Kalk vorgelegt und im Wasserstoffstrome erhitzt.

Die Masse verkohlt hierbei zum grössten Theile, es entweichen verhältnissmässig geringe Mengen aromatisch riechender Dämpfe, in

[1]) Diese Berichte IX, 1256.

der Vorlage findet sich neben Wasser ein geringer Beschlag von einer krystallinischen, gelben Substanz und auch einzelne grössere Krystallnadeln, die sich bei weiterer Prüfung als Ellagsäure erwiesen. Ganz denselben Erfolg hatte der Versuch, als an Stelle von Kalk Natronkalk angewendet wurde. Es ist also offenbar die Anwesenheit dieser beiden Reagentien nicht von Einfluss auf den Gang der Zersetzung, da ja die Ellagsäure, für sich erhitzt, ganz dieselben Erscheinungen zeigt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure.

Kocht man wasserhaltige Ellagsäure längere Zeit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure am aufsteigenden Kühler, so verwandelt sich dieselbe in eine gelbe, glitzernde, krystallinische Substanz; dieselbe wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zur vollkommenen Entfernung des Jods gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Je nach der Dauer der Einwirkung waren die Krystalle, welche unter dem Mikroskope als vollkommen gleichartig ausgebildete Prismen erschienen, heller oder dunkler gelb gefärbt.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Ber. f. $C_{14}H_6O_8$
C	55.35	55.51	55.62
H	2.33	2.32	1.99.

Die Jodwasserstoffsäure entzieht also der wasserhaltigen Ellagsäure nur ihr Krystallwasser, und die wasserfreie wird auf diese Weise in besonders schöner Form erhalten; auch das übrige Verhalten der Substanz stimmt mit dem der Ellagsäure überein.

Es war zu erwarten, dass ein anderes Resultat erhalten werde, wenn die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Ellagsäure bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Phosphor stattfindet. Wir erhitzten daher diese drei Substanzen in den geeigneten Mengenverhältnissen im geschlossenen Rohre durch mehrere Stunden auf 200°. Die hierbei erhaltene Substanz unterschied sich durch nichts von der bei den früheren Versuchen gewonnenen, nur war ihre Farbe noch heller.

Die Analyse führte ebenfalls auf die Zusammensetzung der Ellagsäure.

Einwirkung von Salzsäure.

Das Erhitzen wasserhaltiger Ellagsäure mit concentrirter Salzsäure selbst auf 280° hatte keinen anderen Erfolg, als den bei ähnlicher Behandlung mit Jodwasserstoffsäure beobachteten. Es wurde immer krystallisirte Ellagsäure erhalten.

Die Farbe des Produktes war um so dunkler, je höher die Temperatur bei der Einwirkung war. Die bei 280° erhaltene Säure

war ganz schwarz. Deren krystallinische Beschaffenheit liess sich jedoch an der trockenen Substanz gerade so mit freiem Auge erkennen, wie bei den ganz hell gefärbten Präparaten.

Einwirkung von Aetzkali.

Erhitzt man Ellagsäure mit einem Ueberschusse von Aetzkali, so beobachtet man nach kurzer Einwirkung ein intensives Rothwerden der Masse, die allmälig in dunkles Braungelb übergeht; man zieht von Zeit zu Zeit Proben, die mit Schwefelsäure angesäuert werden und sobald hierbei die Ausscheidung von Unlöslichem sehr gering wird, unterbricht man die Schmelze. Die Dauer der Operation beträgt kaum 10—12 Minuten.

Wenn man die erkaltete Schmelze in verdünnte Schwefelsäure bringt, so tritt dort, wo noch alkalische Reaction vorwaltet, eine prachtvoll blauviolette Färbung auf, die sich sehr bald in ein intensives Blutroth verwandelt, das schliesslich in Braungelb übergeht.

Wo noch Partien der Schmelze an der Wand des Gefässes ankleben, sieht man beim Abfliessen der sauren Lösung, wenn diese wieder alkalisch wird, diese Farbenübergänge in prachtvoller Aufeinanderfolge auftreten. Diese Erscheinung ist das Kriterium für eine gelungene Schmelze.

Die saure Flüssigkeit schüttelt man wiederholt (15—20mal) mit Aether aus. Der Aether hinterlässt nach dem Abdestilliren eine braune, bald Krystalle absetzende Masse; dieser Krystallbrei wurde mit wenig kaltem Wasser angerührt und die durch Filtration getrennten, relativ schwerlöslichen Krystalle aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt. Man erhält so farblose, aber leicht einen Stich ins Graue annehmende Nadeln, welche wasserfrei sind und bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden		
C	57.81	57.55	57.94
H	3.99	3.96	3.68.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}O_6$, welche verlangt

	$C_{12}H_{10}O_6$	Gef. im Mittel
C	57.60	57.77
H	4.00	3.88.

Diese Formel ist die eines Hexaoxydiphenyls. In der That zeigt dieser Körper sehr grosse Aehnlichkeit mit dem von Liebermann[1]) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Salzsäure oder Kalihydrat auf Hydrocörulignon erhaltenen Körper; identisch ist er jedoch damit nicht, jedenfalls aber wirklich als ein Hexaoxydiphenyl anzusehen, da er, mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome erhitzt, eine sehr reichliche Ausbeute an Diphenyl giebt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 169, 221.

Unsere Substanz zeigt folgendes Verhalten. Beim Erhitzen im Haarröhrchen wird sie schwarz (circa 250°) bevor sie schmilzt, desshalb ist der Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen. Ein sehr geringer Theil sublimirt unzersetzt.

In kaltem Wasser ist unser Hexaoxydiphenyl schwer löslich, in heissem ziemlich leicht. Schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol, hingegen schwer selbst in siedendem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; daher erklärt sich auch die Schwierigkeit, es aus sauren Lösungen durch Aether vollständig zu extrahiren.

Die charakteristischste Reaction zeigt es gegen Kalihydrat.

Bringt man nämlich in eine selbst sehr verdünnte Lösung die geringste Spur Aetzkali, so färbt sich die ganze Flüssigkeit intensiv blauviolett, die Farbe geht dann von oben herab, offenbar in Folge Sauerstoffeinwirkung, in Blutroth und schliesslich in Gelbbraun über; beim Verdünnen mit Wasser wird sie röthlichgelb.

Eisenchlorid bringt eine intensiv gelbbraune, in verdünnter Lösung sehr schnell verblassende Färbung hervor, die auf Zusatz von sehr wenig Sodalösung blau, bei grösserem Zusatz rothviolett (wie Chamäleonlösung) wird. Diese Färbung ist von ganz unglaublicher Intensität, selbst wenn die minimalsten Mengen Hexaoxydiphenyl angewendet wurden. Beim Stehen wird sie kirschroth, dann braun. Ist der Zusatz von Eisenchlorid etwas bedeutender, so findet auf nachherigen Zusatz von Soda die beschriebene Färbung nicht statt, sondern es entsteht eine braune Fällung, wie sich überhaupt die Concentrationsverhältnisse vom grössten Einflusse auf die entstehenden Farbennüancen erweisen.

Mit Eisenoxydulsalzen entsteht eine blaue Färbung, ganz ähnlich derjenigen, die auch Pyrogallussäure mit diesem Reagens zeigt; beim Stehen setzen sich dann dunkelblaue, fast schwarze Flocken ab. Sodalösung fällt aus der klaren Flüssigkeit tief dunkelblaue Flocken.

Eine Lösung von essigsaurem Blei erzeugt in einer Lösung von Hexaoxydiphenyl eine weisse, sehr schnell blau, dann blaugrau werdende und rasch nachdunkelnde Fällung.

Barytwasser giebt einen weissen, schnell violett, dann braun werdenden Niederschlag.

Essigsaures Kupfer fällt rothbraune Flocken.

Salpetersaures Silber erzeugt einen braungrüner Niederschlag.

Sodalösung bringt in einer sehr verdünnten Lösung eine blauviolette Färbung hervor, welche beim Stehen unter Aufsteigen von Kohlensäurebläschen intensiver wird und sich in blutroth verwandelt; war der Zusatz ein sehr geringer, so entsteht auf nochmalige Zugabe von Soda wieder die violette Tinte. Dies kann noch öfter fortgesetzt werden, bis schliesslich die violette Farbe nicht mehr regenerirt

wird; dann findet auch keine Kohlensäureentwicklung mehr statt und die blutrothe Flüssigkeit wird bei längerem Stehen je nach ihrer Concentration gelb bis braun.

Durch Kochen von Hexaoxydiphenyl mit Essigsäureanhydrid wurde in derselben Weise, wie Liebermann angiebt, ein Acetylprodukt hergestellt.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids und Erkalten des Rückstandes in Gestalt weisser, grosser, harter Prismen. Diese wurden mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 170° (Liebermann fand für sein Produkt 145°). Beim Kochen mit Wasser wird sie nicht zersetzt. Gegen wässerige Alkalien ist sie selbst in der Wärme ziemlich beständig, indem nur successive die Kalireaction des Hexaoxydiphenyls erscheint; alkoholische Kalilauge zersetzt die Acetylverbindung in der Wärme sofort. Von einer Analyse glaubten wir absehen zu dürfen, nachdem die procentische Zusammensetzung des Hexaoxydiphenyls von der seines Hexaacetylproduktes nur um wenige Zehntel abweicht.

Bei dem Versuche, ein Bromprodukt darzustellen, erhält man stets braune, schmierige, in Wasser leicht lösliche, zur Analyse ungeeignete Massen.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure erhält man Oxalsäure neben etwas brauner, schmieriger Materie.

Chromsaures Kali und mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure verbrennen das Hexaoxydiphenyl beim Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser; Aether zieht aus dem Rückstande nur Spuren unveränderter Substanz aus.

Die Waschwässer des Rohproduktes enthalten neben Hexaoxydiphenyl noch einen schmierigen, braunen, in Wasser löslichen Körper, der wohl nur in Folge von Sauerstoffwirkung auf Hexaoxydiphenyl während der mit demselben ausgeführten Operationen entsteht. Diese Substanz giebt mit essigsaurem Blei eine weisse, nicht nachdunkelnde Fällung.

Um uns von der Richtigkeit dieser Vermuthung zu überzeugen, haben wir durch eine wässerige, mit etwas Aetzkali alkoholisch gemachte Lösung von Hexaoxydiphenyl so lange Luft durchgeleitet, bis sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr änderte. Als diese angesäuert mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt wurde, hinterblieb als Rückstand eine der oben erwähnten durchaus ähnliche Masse, deren wässerige Lösung mit essigsaurem Blei ebenfalls einen weissbleibenden Niederschlag giebt, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Aether extrahirt wieder einen braunen, amorphen, nicht einladenden Rückstand hinterliess.

Die beim Ansäuern der Schmelze sich ausscheidende, dunkle Masse erwies sich bei der genauen Untersuchung als aus wenig unzersetzter Ellagsäure, hauptsächlich aber als aus unreinem Hexaoxydiphenyl bestehend. Diesem haftet schwefelsaures Kalium mit solcher Hartnäckigkeit an, dass der Gedanke an eine Doppelverbindung nicht ferne lag. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser betrug der Aschengehalt der vollkommen homogen aussehenden, schönen Nadeln noch 20.3 pCt. Durch Alkohol ist eine Trennung möglich.

Bei einigen Schmelzen erhielten wir ein Produkt, welches sich von dem beschriebenen vornehmlich durch die Kalireaction unterschied. Die durch Kalizusatz violett dann roth gewordene Flüssigkeit nahm nämlich beim Verdünnen mit lufthaltigem Wasser oder beim Schütteln eine höchst intensive, smaragdgrüne Farbe an, die ebenfalls unbeständig, bald einer gelben Platz macht.

Es ist uns nicht gelungen, den Körper, welcher diese Farbenerscheinung hervorruft und der jedenfalls in der Kalischmelze nur in untergeordneter Menge, bei längerem Schmelzen gar nicht entsteht, aus den Reactionsprodukten derselben zu isoliren. Wie wir unten zeigen werden, bildet er sich vorwiegend in der Natronschmelze.

Die Menge des Hexaoxydiphenyls kann bei gut geleiteter Operation und vollständiger Erschöpfung der wässerigen Flüssigkeiten mit Aether zwischen 40 und 50 pCt. der angewandten Ellagsäure betragen.

Da wir die Beobachtung gemacht hatten, dass beim Eintragen von Ellagsäure in sehr concentrirte, siedende Kalilauge, nachdem das Kochen etwa fünf Minuten gedauert hat, beim Ansäuern keine irgendwie beträchtliche Ausscheidung von Ellagsäure mehr erfolgte, und trotzdem noch kein oder nur sehr wenig Hexaoxydiphenyl gebildet war, so haben wir den Process absichtlich so geleitet, um das hierbei höchst wahrscheinlich auftretende Zwischenprodukt isoliren zu können.

In der That genügt ein Kochen von wenigen Minuten, um dieses Zwischenprodukt aus der Ellagsäure zu erhalten. Dasselbe bleibt in dem Destillationsrückstande der ätherischen Auszüge als hell braungelbe, krystallinische Masse zurück; diese ist in kochendem Wasser, wenn auch schwer, löslich und kann daraus sehr gut umkrystallisirt werden. Die Substanz erscheint unter dem Mikroskope in Form schöner, nadelförmiger Prismen. Sie ist wasserfrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden [1])	
	I.	II.
C	57.54	56.48
H	2.78	2.89.

[1]) I. war bei 120°, II. bei 100° getrocknet. Es wäre möglich, dass der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt bei der ersten Analyse auf eine theilweise Zersetzung hindeutet.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{13}H_8O_7$, welche verlangt

	$C_{13}H_8O_7$
C	56.74
H	2.89.

Es ist dies die empirische Formel eines Hexaoxydiphenylenketons. Kam der neuen Substanz diese Constitution zu, so musste sie, mit Zinkstaub destillirt, Fluoren liefern.

Als wir diesen Versuch ausführten, konnten wir alle jene charakteristischen Erscheinungen beobachten, die uns von der Destillation der Ellagsäure her bekannt waren, wovon wir besonders die rothe Färbung des Sublimates erwähnen wollen. Nach zweimaligem Sublimiren hatte der Kohlenwasserstoff den Schmelzpunkt des Fluorens, und auch die mit ihm ausgeführten Reactionen erwiesen seine Identität mit letzterem.

Das Hexaoxydiphenylenketon schmilzt bei sehr hoher Temperatur, beim Erhitzen im Haarröhrchen bis 250° tritt Schwärzung ohne Schmelzen ein.

Es löst sich selbst in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem ist es fast ganz unlöslich; in Alkohol, selbst kaltem, ist es sehr leicht, hingegen schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Gegen Reagentien zeigt es folgendes Verhalten. Eine Spur kaustisches Alkali zu einer wässerigen Lösung gebracht, giebt eine gelbbraune Reaction, die namentlich beim Schütteln sehr schnell durch dunkelgelbroth in ein feuriges Carmin übergeht; beim Verdünnen wird die Lösung gelb.

Macht man eine alkoholische Lösung alkalisch, so bildet sich ein grüner Niederschlag, der auf Zusatz von Wasser mit obiger carminrother Farbe in Lösung geht.

Eisenchlorid färbt eine ganz verdünnte Lösung blaugrün, die Farbe wird beim Stehen heller; bei concentrirteren Lösungen scheidet sich ein blauschwarzer Niederschlag ab, der in viel Wasser löslich ist. Sodalösung bringt in diesen Flüssigkeiten, je nach der Concentration, eine rothe oder braune Färbung oder einen braunen Niederschlag hervor.

Eisenoxydullösungen geben mit Heyaoxydiphenylenketon auch die bekannte Pyrogallussäurereaction: blaue Färbung mit nachfolgender Ausscheidung dunkelblauer Flocken.

Essigsaures Blei giebt einen hellgrünen, schnell dunkler werdenden, flockigen Niederschlag.

Essigsaures Kupfer giebt eine dunkelgrüne Färbung.

Gegen kohlensaures Natron verhält sich das Keton wie gegen kaustische Alkalien, indem zugleich Kohlensäure entwickelt wird.

Die Mutterlagen vom Keton wurden zur Trockne verdampft, mit kaltem Wasser behandelt und vom Unlöslichen abfiltrirt; dieser der Menge nach geringe Rückstand war ein Gemisch von Keton und Hexaoxydiphenyl. Die wässerige Lösung war sehr dunkel gefärbt und lieferte beim Eintrocknen undeutliche Krystalle, in eine schmutzige, schmierige Masse eingebettet. Sie wurde, da sie in dieser Form nicht leicht zu reinigen und ihre Quantität sehr gering war, im Wasserstoffstrome aus einem Retörtchen sublimirt. Ein Theil verkohlte, während im Retortenhalse ein Sublimat erschien, das sich als Pyrogallussäure erwies, die offenbar einer secundären Zersetzung ihre Entstehung verdankt.

Aus der ursprünglichen, mit Aether ausgeschüttelten, sauren Flüssigkeit setzte sich beim Stehen eine gewisse Menge Ellagsäure ab, und die darüber stehende Flüssigkeit enthält noch immer etwas Hexaoxydiphenyl, welches, wie bereits erwähnt, in Aether sehr schwer löslich ist.

Einwirkung von Natronhydrat.

Die Erfahrungen, welche in dem hiesigen Laboratorium über die verschiedene Wirkung der Kali- und Natronschmelze gemacht wurden, legten es nahe, die Ellagsäure auch der Einwirkung von Natronhydrat auszusetzen. Es wurde daher Ellagsäure mit etwa der sechsfachen Menge käuflichen Aetznatrons geschmolzen. Beim Eintragen derselben in die höchst concentrirte, siedende Natronlösung löst sie sich darin mit braunrother Farbe auf. Bei längerem Erhitzen wird die Masse krümlich und scheidet sich eine hellgelbe Masse (das Natronsalz) in gleichmässiger Vertheilung durch die ganze Schmelze aus. Bei weiterem Erhitzen wird diese feinblasig und beginnt sehr leicht zu glimmen. Jetzt wird der Versuch unterbrochen und wie mit der Kalischmelze verfahren.

Beim Ansäuern bemerkt man schon, dass nicht, wie bei letzterer, die prachtvollen oben beschriebenen Farbenerscheinungen auftreten, sondern dass die Masse in ähnlicher Weise Farbenverwandlungen von Roth ins Grünliche zeigt. An den hiebei stattfindenden Ausscheidungen machten wir dieselben Beobachtungen, wie an jenen der Kalischmelze.

Der Aetherrückstand ist in kaltem Wasser grösstentheils schwer löslich. Das Filtrat zeigt die dem Hexaoxydiphenyl eigenthümlichen Reactionen. Der Filterrückstand giebt mit Kali zunächst die Hexaoxydiphenylreaction; wird die alkalische Lösung aber geschüttelt oder mit lufthaltigem Wasser verdünnt, so tritt nach der rothen eine schön grüne Färbung auf, dieselbe, welche wir auch an dem Produkte mancher Kalischmelzen beobachtet haben. Offenbar war hier neben dem früher beschriebenen Hexaoxydiphenyl der zweite Körper in über-

wiegender Menge vorhanden. Durch fortgesetztes Waschen mit kaltem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem, gelang es, denselben frei von dem beschriebenen Hexaoxydiphenyl zu bekommen.

Er besteht aus glänzenden, farblosen Nadeln von manchmal beträchtlicher Länge, welche aber bald an der Luft grau werden. Er ist wasserfrei, sein Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da die Substanz schon bei 230° schwarz zu werden beginnt.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden	
	I.	II.
C	58.02	58.18
H	4.04	4.19,

daraus berechnet sich ebenfalls die Formel eines Hexaoxydiphenyls, welche verlangt

	$C_{12}H_{10}O_6$	Gefunden im Mittel
C	57.60	58.10
H	4.00	4.11.

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub wird auch wirklich eine sehr gute Ausbeute an Diphenyl erhalten, so dass diese neue Substanz als ein Isomeres mit dem früher beschriebenen, sowie mit dem von Liebermann erhaltenen Hexaoxydiphenyl aufgefasst werden muss.

In Wasser löst sich dieses schwerer als das früher beschriebene, ein Verhalten, welches die Trennung der beiden Körper ermöglichte. In Alkohol ist es ziemlich löslich, wenig in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Der Körper färbt sich mit Kalihydrat in wässeriger Lösung sofort blutroth; beim Verdünnen oder Schütteln ändert sich diese Farbe durch braun in ein dunkles Smaragdgrün um, das nach einiger Zeit einer gelben Färbung weicht. Man kann jede diese Nüancen für sich erzeugen, wenn man die Lösungen in grösseren Verdünnungen alkalisch macht, oder vor dem Versetzen mit Kali mehr oder weniger lang mit Luft schüttelt.

Wenig Eisenchlorid bringt eine grüne, verblassende Färbung hervor, bei weiterem Zusatz dieses Reagens wird diese braun. Sodalösung scheidet in letzterer Flüssigkeit schwarzbraune Flocken ab, während die mit wenig Eisenchlorid versetzte, durch kohlensaures Natron höchst intensiv blauviolett, dann rothviolett, beim Kochen braun wird.

Eisenoxydulsalze erzeugen die Pyrogallussäurereaction, aus der blauen Flüssigkeit fällt kohlensaures Natron graublaue Flocken.

Essigsaures Blei giebt einen missfarbigen, braunen Niederschlag.

Durch Sodalösung wurden unter Kohlensäureentwickelung dieselben Erscheinungen wie durch Kalihydrat hervorgerufen.

Die vereinigten Mutterlaugen und Waschwässer von diesem neuen Hexaoxydiphenyl wurden eingedampft und gaben nun eine gemischte, durch braune, amorphe Substanzen verunreinigte Krystallisation, welche die beiden isomeren Hexaoxydiphenyle enthielt.

Sie konnten wenigstens theilweise in oben beschriebener Art getrennt werden.

Die Ausbeute an diesem zweiten Hexaoxydiphenyl ist bedeutend geringer als die an dem ersten.

Bei einem Versuche, durch Kochen mit concentrirter Natronlauge, respective durch Unterbrechung des Schmelzens, bevor noch alles Wasser verdampft war, das Zwischenprodukt zu erzeugen, erhielt man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure nur eine Ausscheidung von unveränderter Ellagsäure; die Bildung von Hexaoxydiphenylenketon konnte nicht constatirt werden.

Vergleicht man die im Nachstehenden zusammengestellten analogen Reactionen von Liebermann's Hexaoxydiphenyl und von unseren beiden, so ergiebt sich die Verschiedenheit der drei Körper von einander mit Sicherheit, wenn auch manche Reactionen zusammenfallen.

Wir erlauben uns, das von Liebermann zuerst entdeckte α, das von uns in der Kalischmelze erhaltene β und das in der Natronschmelze gefundene γ Hexaoxydiphenyl zu nennen.

Hexaoxydiphenyl.

	α	β	γ
Aeussere Form	wohlausgebildete, lebhaft silberglänzende Blätter, oft rosettenartig gruppirt, lagern sich aufeinander und sehen dann wie Silberfolie aus	farblose, kleine Nadeln	glänzende, farblose Nadeln von manchmal beträchtlicher Grösse, leicht grau werdend.
Schmelzpunkt	—	nicht bestimmbar, wird um 250° schwarz	nicht bestimmbar, wird um 230° schwarz.
Löslichkeit	in Wasser nicht gerade schwer, in Alkohol leicht	in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht, schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol, schwer in siedendem Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform	in Wasser schwerer als β, in Alkohol ziemlich leicht, wenig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.

	α	β	γ
Mit Kalihydrat	prachtvoll blauviolett, unbeständig, wird missfarbig und braun	prachtvoll blauviolett, unbeständig, wird blutroth und gelbbraun	blutroth, wird braun, dann prachtvoll smaragdgrün, schliesslich gelb.
Mit Eisenchlorid	missfarbig blaugrauer Niederschlag	intensiv gelbbraune Färbung, verblassend, auf Zusatz von wenig Sodalösung blau, von mehr rothviolett wie Chamäleonlösung, beim Stehen kirschroth, dann braun werdend, wenn viel Eisenchlorid zugesetzt wird, durch Soda braune Fällung	grün verblassend, auf Zusatz von wenig Sodalösung blauviolett, von mehr rothviolett, beim Stehen braun werdend, wenn viel Eisenchlorid zugesetzt wird, mit Soda schwarzbraune Flocken.
Mit Eisenoxydulsalzen	—	blaue Färbung, beim Stehen dunkelblaue Flocken	wie β.
Mit essigsaurem Blei	grüner, sehr bald schwarz werdender Niederschlag	weisser, sehr schnell blau, blaugrau und dunkel werdender Niederschlag	missfärbig brauner Niederschlag.
Mit essigsaurem Kupfer	im ersten Augenblicke röthliche Färbung, die bald in Königsblau übergeht, allmählige Abscheidung blauer Flocken	rothbraune Flocken	schmutzig blauer Niederschlag.
Acetylverbindung	farblose, säulenartige Krystalle, Schmelzpunkt 145°	weisse, grosse, harte Prismen, Schmelzpunkt 170°	—

Versucht man die mitgetheilten Resultate unserer Untersuchung für die Aufstellung einer Constitutionsformel der Ellagsäure zu verwerthen, wobei noch ihre Entstehung aus Gallussäure in Betracht gezogen werden muss, so ergeben sich folgende Schlüsse.

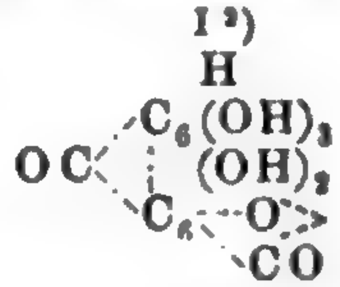
Die Ellagsäure entsteht aus zwei Molekülen Gallussäure unter Verlust von $2\,H_2O$ und H_2; die Entstehung von Fluoren aus Ellagsäure weist darauf hin, dass die Diphenylbindung in derselben bereits vorhanden sei, was mit dem Austritte von H_2 in Uebereinstimmung steht.

Um dem Einwurfe zu begegnen, die Diphenylbindung könne erst bei der Zinkstaubeinwirkung auf Ellagsäure entstehen, in dieser selbst aber noch nicht vorhanden sein, haben wir auch Digallussäure dieser

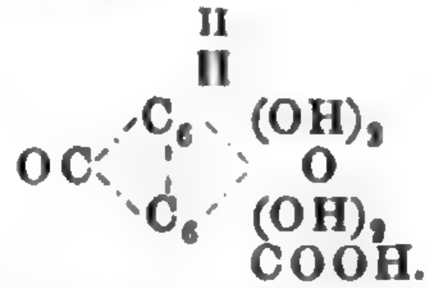
Behandlung unterzogen. Nachdem hiebei kein fester Kohlenwasserstoff überhaupt in erheblicher Menge erhalten werden konnte und sich die Gegenwart von Diphenyl nur durch dessen Geruch, der an den uncondensirbaren Dämpfen zu erkennen war, verrieth, dieses sich daher nur in verschwindend kleinen Mengen gebildet haben konnte, dürfte dieses Bedenken gegenstandslos sein. Wir glaubten diesen, bereits von Klobukowski und Nölting [1]) angestellten Versuch wiederholen zu sollen, da diese Forscher sich darauf beschränkten, zu constatiren, dass hiebei kein Anthracen entstehe.

Ein Molekül Wasser spaltet sich offenbar unter Ketonbildung aus dem Carboxyl eines Gallussäuremoleküls, welches das Hydroxyl liefert und einem Wasserstoff des Benzolkerns des zweiten Moleküls ab. Das zweite Wassermolekül kann entweder durch lactidartige Anhydridbildung in dem zweiten Gallussäuremolekül, dessen Carboxylgruppe nicht zur Ketonbildung verwendet wurde, entstehen, oder es kann eine ätherartige Anhydridbildung zwischen zwei Hydroxylen stattfinden. Im ersten Falle wäre die sogenannte Ellagsäure eigentlich ein Säureanhydrid, im zweiten müsste sie die Carboxylgruppe intact haben. Diesen beiden Annahmen entsprechen folgende Formeln:

I [2])



II



Diese Formeln gelten unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung in der That durch $C_{14}H_6O_8$ ausgedrückt wird. Wollte man $C_{14}H_8O_9$ oder gar $C_{14}H_{10}O_{10}$ annehmen, so würde dieselbe allerdings entsprechend zu modificiren sein. Das gleichartige Verhalten der zwei Wassermoleküle beim Trocknen bei relativ niedriger Temperatur spricht jedoch dagegen und gestattet die Annahme, dass die beiden Wassermoleküle als Krystallwasser vorhanden sind. Dafür spricht auch die Leichtigkeit, mit welcher die getrocknete Ellagsäure beim Stehen neben Wasser unter einer Glocke dieselben nahezu vollständig wieder aufnimmt, und die Bildung krystallisirter Ellagsäure von der Formel $C_{14}H_6O_8$ bei der Behandlung mit Jod- und Chlorwasserstoff.

Hat man nun zwischen den gegebenen Formeln eine Wahl zu treffen, so glauben wir uns unbedingt für die erstere entscheiden zu müssen, wenn auch Einiges im Verhalten der Ellagsäure bei dieser Annahme etwas Ungewöhnliches an sich hat.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 931.

[2]) Durch diese schematische Formel soll die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass die Anhydridbildung zwischen Carboxyl und einem Hydroxyl des andern Benzolkernes stattfindet.

Würde die Ellagsäure eine freie Carboxylgruppe enthalten, so scheint uns ihr Verhalten gegen Basen ein ganz anderes sein. Nirgends kann man an ihr den Charakter einer wahren aromatischen Säure constatiren.

Die Bildung von ellagsauren Salzen aus den kohlensauren Salzen erfolgt nur sehr träge und hat nichts von der Energie, welche man bei wirklichen Säuren beobachtet. Die salzartigen Verbindungen derselben werden theilweise durch freie Kohlensäure schon zerlegt. Dass sich Metallverbindungen überhaupt bilden, erklärt sich zur Genüge aus der Anwesenheit vieler Hydroxylgruppen. Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass Hexaoxydiphenyl und Hexaoxydiphenylenketon aus kohlensaurem Natron Kohlensäure entwickeln, sowie durch das Verhalten ähnlicher Körper z. B. der Pyrogallussäure, des Fluoresceïns etc.

Die erste Formel gestattet die Möglichkeit der Einführung von fünf Acetylgruppen, die zweite nur von vier. Unsere Analysen des Acetylprodukts, wenn sie auch nicht den gewünschten Grad von Schärfe besitzen, lassen doch die Möglichkeit des Eintrittes von mehr als vier Acetylgruppen erkennen.

Am schwersten mit Formel I zu vereinbaren ist die Zusammensetzung des Natronsalzes.

Zur Erklärung derselben muss man annehmen, dass die Anhydridbindung auch beim Kochen mit kohlensauren Alkalien nicht gelöst wird, und dass, selbst wenn dies beim Erhitzen mit freien Alkalien geschieht, sie doch beim nachherigen Einleiten von Kohlensäure wieder entsteht. Die Schwierigkeit, respective Unmöglichkeit, diese Verhältnisse aufzuklären, besteht in den Löslichkeitsverhältnissen der Alkaliverbindungen der Ellagsäure. Zudem sind ja organische Säuren bekannt, welche mit besonderer Leichtigkeit Anhydridbildung zeigen, z. B. die Diaterebinsäure. Dass nur zwei Hydroxylgruppen durch Natrium ersetzt werden, kann nach der Darstellungsweise der Salze und nach dem bekannten Verhalten anderer höher hydroxylirter Substanzen nicht besonders auffallend sein.

Was die Bildung der von uns beschriebenen neuen Körper betrifft, so wird zunächst beim Kochen mit Kalihydrat der Carboxylrest abgespalten, Hydroxyl regenerirt und das Keton erzeugt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird die Ketongruppe ausgelöst und es entsteht Hexaoxydiphenyl. Beim Schmelzen mit Natronhydrat lassen sich diese zwei Processe nicht mehr auseinander halten, und zur Erklärung der Isomerie der beiden Endprodukte kann man sich etwa folgende Vorstellungen machen.

Das Eine dürfte jedenfalls ein Dipyrogallol sein; dafür spricht die Abstammung aus Gallussäure und die dem Pyrogallol ähnlichen Reactionen. Das Andere ist nach seiner Reaction wahrscheinlich ein

Hexaoxydiphenyl, welches mindestens in einem Benzolkerne die Pyrogallussäurestellung hat, und dessen Bildung man sich so erklären kann, dass die Anhydridgruppe $\begin{array}{l}\cdots C = O \\ \;\;\vdots \\ \cdots O\end{array}$ durch H_2 und die eine der durch den Austritt der Ketongruppe freiwerdenden Valenzen durch OH ersetzt wird. Wie gesagt, ist es nach den Reactionen noch wahrscheinlicher, dass die Hydroxyle auf die beiden Benzolkerne gleichmässig vertheilt sind. Die Möglichkeit allerdings ist nicht ausgeschlossen, dass sich an einem Benzolkerne vier, an dem anderen nur zwei befinden.

Fasst man die mitgetheilten Thatsachen und Erörterungen zusammen, so kann man die Ellagsäure als

Hexaoxydiphenylenketoncarbonsäureanhydrid

bezeichnen.

Mit der endgiltigen Feststellung der relativen Stellung der Seitenketten in der Gallussäure ist dieselbe Frage auch für die Ellagsäure bis auf den Ort der Diphenylbindung erledigt.

Durch unsere Untersuchung ist hiemit auch die in unserer ersten Abhandlung über die Ellagsäure ausgesprochene Vermuthung einer unsymmetrischen Art der Condensation bei der Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure erwiesen, während Rufigallussäure durch eine symmetrische entsteht.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

---

306. L. Barth und J. Schreder: Ueber die Einwirkung von schmelzendem Aetznatron auf aromatische Säuren.

[Der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt am 3. April 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Verschiedenheit der Wirkung von Kali und Natron in höherer Temperatur auf gewisse aromatische Substanzen haben wir vor kurzer Zeit an einigen Beispielen gezeigt, welche das Phenol, das Resorcin und die Benzoltrisulfosäure betrafen. Der Eine von uns hatte vor mehreren Jahren Benzoësäure mit schmelzendem Aetzkali behandelt und über die Resultate dieser Reaction berichtet, ebenso auch versuchsweise Paraoxybenzoësäure in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen. Es schien nun von Interesse, zu erfahren, wie sich Natron bei dieser Reaction verhalten werde, und wir haben daher eine Anzahl aromatischer Säuren verschiedener Zusammensetzung derselben unterworfen. Aus unseren Versuchen ergibt sich, dass dabei in allen Fällen, wenigstens zunächst, dieselbe Zersetzung eintritt, die in der Abspaltung von Kohlensäure besteht, worauf dann allerdings, je nach der Natur des übrigbleibenden Körpers, weitere Reactionen erfolgen

können. Nur bei aromatischen Säuren mit längerer, carboxylirter Seitenkette scheint diese fast vollständig eliminirt zu werden.

Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil schmelzendem Kali gegenüber die meisten aromatischen Säuren sich sehr beständig verhalten, speciell eine Abspaltung von Kohlensäure nur ganz vereinzelt beobachtet wurde.

Wir geben nun im Nachfolgenden die Beschreibung der einzelnen Versuche und bemerken nur, dass wir stets einen grossen Ueberschuss von Natronhydrat (acht- bis zehnfache Menge vom Gewichte der betreffenden Säure) verwendet haben, um dem Vorwurfe, es handle sich vielleicht um eine Art trockener Destillation, zu begegnen.

Benzoësäure. Schmilzt man Benzoësäure in der Silberschale mit Aetznatron, so schwimmt zunächst das gebildete benzoësaure Natron als weisse, krümliche Masse auf der Oberfläche des Natrons, allmälig wird das Ganze homogen und es beginnt ein sehr starkes Schäumen, so dass man das Erhitzen mässigen muss. Dabei beobachtet man, dass brennbare Dämpfe entweichen, die sich manchmal entzünden, ohne dass die Masse etwa dadurch Gefahr liefe, zu verkohlen, im Gegentheile, die Schmelze ist von Anfang bis zu Ende völlig weiss. Von Zeit zu Zeit trägt man Proben in verdünnte Schwefelsäure ein. Anfangs entstehen noch starke Ausscheidungen von krystallinischer Benzoësäure, diese vermindern sich bei längerer Dauer des Schmelzens und hören endlich ganz auf. Jetzt unterbricht man den Versuch.

Beim Ansäuern der Schmelze nimmt man einen stechenden Geruch wahr, mit Aether lassen sich kaum Spuren von organischer Substanz extrahiren, die ganze Schmelze enthält überhaupt kaum nennenswerthe Mengen davon und man konnte glauben, es sei Alles zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Die Beobachtung, dass sich ein brennbarer Dampf entwickle, veranlasste uns aber den Versuch in einer eisernen, mit vorgelegtem Kühler verbundenen Retorte auszuführen. Dieselbe wird wegen des starken Schäumens nur bis zu einem Viertel mit dem Gemische von Benzoësäure und Natronhydrat gefüllt und durch einen starken Brenner erhitzt. Zuerst geht etwas Wasser über, allmälig mischen sich demselben Oeltröpfchen bei, die sich vermehren und in der Vorlage als ölige, auf dem Wasser schwimmende Schicht ansammeln. Am Schlusse der Reaction, die bei 10 bis 15 g verwendeter Säure circa eine Viertelstunde dauert, beobachtet man auch in geringen Mengen das Auftreten von weissen Dämpfen. Beim Zerlegen des Apparates ist der Geruch nach Diphenyl bemerkbar. Das übergegangene Oel wird entwässert und auf dem Wasserbade destillirt. Es hinterbleibt eine geringe Menge fester Substanz, die sich als Diphenyl erwies, das flüchtige Oel zeigte den Siedepunkt und alle

Eigenschaften des Benzols. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der theoretischen. Die Temperatur, bei welcher die Zersetzung in der Retorte vor sich geht, konnten wir nicht beobachten. Die Bildung von Diphenyl erklärt sich leicht durch den Umstand, dass die Benzoldämpfe mit den heissen Wänden der Retorte in Berührung kommen.

Trimellithsäure, in der Retorte wie Benzoësäure behandelt, zeigt ganz ähnliche Erscheinungen; das übergehende Oel ist Benzol mit etwas Diphenyl. Die Ausbeute ist nicht so gut wie im vorigen Falle. Aus der angesäuerten Schmelze nimmt Aether etwas einer braunen, amorphen Materie auf.

Hydrozimmtsäure liefert ebenfalls vorzugsweise Benzol und etwas Diphenyl.

Zimmtsäure giebt auch als Hauptprodukt Benzol (über 50 pCt.) und sehr wenig eines höher siedenden Oels, dessen Natur nicht erforscht werden konnte. (Vielleicht Styrol?)

Salicylsäure, im Silbertiegel mit Natronhydrat erhitzt, zeigt bei circa 300° nach dem Ansäuern einer Probe schwachen Phenolgeruch, die sich ausscheidende Salicylsäure ist blendend weiss. Höher erhitzt schäumt die Masse und bei 340—355° findet, aber immer noch langsam, die Abspaltung von Kohlensäure statt. Man erkennt den Beginn der eigentlichen Reaction sehr deutlich daran, dass eine Probe, in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, nicht mehr Salicylsäure in Krystallflocken, sondern ein gelbbräunlich gefärbtes Oel ausscheidet, das nichts als Phenol ist. Aber die letzten Spuren von Salicylsäure sind auch bei dieser Temperatur sehr schwer in Phenol überzuführen, und wenn man die Schmelze sehr lange Zeit bei derselben erhält, so tritt Oxydation ein und die Ausbeute verringert sich. Wir erhielten so circa 50 pCt. Phenol, das aber noch etwas Salicylsäure enthielt. Besser wird die Ausbeute, wenn rasch und nur kurze Zeit höher erhitzt wird. Doch muss man natürlich auch hier sorgfältig Acht haben, dass nicht das gebildete Phenol weiterhin in der schon bekannten Weise verändert wird. Geringe Mengen von Oxydations- oder Condensationsprodukten bilden sich übrigens gewöhnlich beim Schmelzen von Oxysäuren.

Oxybenzoësäure. Zersetzt sich erst über 360°. Die Ausbeute an Phenol ist relativ gering (circa 40 pCt.), weil ein grosser Theil der Säure vollständig verbrannt wird.

Paraoxybenzoësäure. Bleibt bei 355° noch vollständig unverändert. Nach Entfernung des Thermometers muss man noch ziemlich stark weiter erhitzen, bis die Reaction eintritt. Bis zu diesem Punkte bleibt die Schmelze weiss, dann färbt sie sich rasch braun und das nach dem Ansäuern ausgeschiedene Phenol ist sehr dunkel gefärbt.

Auch hier ist durch Oxydation ein beträchtlicher Verlust zu constatiren. Die Ausbeute an Phenol betrug kaum 40 pCt.[1])

Protocatechusäure. Zersetzt sich sehr langsam und ohne irgend einen deutlich markirten Uebergangspunkt zu zeigen bei 330 bis 350°. Auch nach längerem Schmelzen ist bei dieser Temperatur die Umsetzung nicht ganz vollendet und das gebildete Brenzcatechin enthält stets noch Protocatechusäure. Die Ausbeute ist schlecht, weil durch längeres Schmelzen Brenzcatechin, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, leicht verbrannt wird. Eine bessere Ausbeute (50—60 pCt.) erzielt man, wenn man die Schmelze bei höherer Temperatur rasch zu Ende führt. Doch sind auch hier Verluste durch gänzliche Oxydation unvermeidlich, und es bilden sich geringe Mengen von Nebenprodukten.

Dioxybenzoësäure. Diese Säure verändert sich bei 350° in der Natronschmelze noch nicht. Aber wenig über diese Temperatur erhitzt, tritt unter Schäumen die Reaction ein. Nach dem Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether erhält man 80—85 pCt. der theoretischen Ausbeute an Resorcin mit Spuren von Condensationsprodukten. Diese Reaction ist namentlich darum interessant, weil, wie bekannt, es bisher auf keine Weise gelungen war, Dioxybenzoësäure direct in das entsprechende Dihydroxylbenzol überzuführen. Erst vor kurzer Zeit hat dies der Eine von uns auf einem grossen Umwege möglich gemacht und daraus die symmetrische Constitution der Dioxybenzoësäure gefolgert. Die angeführte Reaction bietet für diese Ansicht eine willkommene Bestätigung.

Als wir bei den ersten Versuchen die Dioxybenzoësäure zu stark erhitzten, beobachteten wir in der ätherischen Lösung nach dem Verdampfen des Aethers eine reichliche Krystallisation, die in Wasser schwerer löslich war als Resorcin, und die durch ihre Eigenschaften, sowie durch die Analyse als Phloroglucin erkannt wurde. Diese Thatsache war scheinbar überraschend, da die Dioxybenzoësäure eine der ersten aromatischen Säuren war, deren Verhalten in der Natronschmelze wir studirten, und wir damals noch nicht die Gesetzmässigkeit kannten, mit der die Abspaltung von Kohlensäure sich vollzieht. Im Hinblick darauf und auf die kürzlich mitgetheilte Umwandlung des Resorcins in der Natronschmelze ist sie aber leicht verständlich.

[1]) Wir müssen hier erwähnen, dass das aus Oxy- wie aus Paraoxybenzoësäure erhaltene Phenol eine mehr violette als blaue Farbenreaction mit Eisenchlorid zeigte. Dies rührt in beiden Fällen von einer Spur Salicylsäure her, die wir durch Ausschütteln des Phenols mit einer verdünnten, wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammon entfernen konnten, deren Menge aber nur qualitative Reactionen gestattete. Die Bildung der isomeren Salicylsäure kann auf gleiche Weise interpretirt werden wie früher die Bildung von geringen Mengen Brenzcatechin in der Resorcin-Natronschmelze.

α-Dioxybenzoësäure. Diese Säure hat bekannter Maassen zuletzt Brunner aus Toluoldisulfosäure in reichlicher Menge erzeugt. Sie ist höchst wahrscheinlich mit der früher von Ascher dargestellten 1., 2., 4. Dioxybenzoësäure identisch. Ihr Barytsalz, mit Bimstein destillirt, giebt Resorcin. Einer freundlichen Privatmittheilung Hrn. Senhofer's entnehmen wir, dass sie in der Natronschmelze bei 286° reichlich (60 pCt.) Resorcin liefert, das an allen seinen Eigenschaften und durch die Analyse als solches erkannt wurde.

Gallussäure. Verändert sich, bei 340° längere Zeit mit Natronhydrat geschmolzen, nur zum Theile. Es entstehen Pyrogallussäure und ein krystallisirter Körper, der eine prachtvoll violette Farbenreaction mit Kalihydrat zeigt und auch seinem sonstigen Verhalten nach höchst wahrscheinlich ein Hexaoxydiphenyl ist. Da die Reaction bei der genannten Temperatur nur sehr träge im angedeuteten Sinne verläuft, sind Verluste durch vollständige Oxydation ziemlich beträchtlich.

Etwas bessere Resultate erhält man beim schnellen Schmelzen von Gallussäure. Die Bildung des Hexaoxydiphenyls konnten wir auch in der Natronschmelze der Pyrogallussäure constatiren. Die nähere Untersuchung dieser Reaction müssen wir aber auf später verschieben.

Phloretinsäure. Wir haben diese Säure mit längerer, carboxylirter Seitenkette deshalb gewählt, weil wir so vielleicht zum Phlorol zu gelangen hoffen konnten, dessen Verhältnisse noch nicht genau aufgeklärt sind. Die Reaction verlief erst bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegt, aber in anderer Weise. Die Seitenkette wurde bis zu Carboxyl oxydirt und man erhält in einem gewissen Stadium der Schmelze Paraoxybenzoësäure, die an ihren Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt und Krystallwassergehalt sicher erkannt wurde. Bei weiterem Schmelzen erhält man wie begreiflich, daraus gewöhnliches Phenol.

Hydroparacumarsäure. Bei 340° zeigt sich fast keine Einwirkung. Erhält man die Schmelze längere Zeit bei dieser Temperatur, so findet man nach dem Absättigen und Ausschütteln mit Aether grössentheils unveränderte Säure, aber die Menge derselben ist wesentlich verringert und demgemäss ein Theil verbrannt. Bei stärkerem, kürzere Zeit andauernden Schmelzen erhält man Essigsäure und durch das Zwischenglied der Paraoxybenzoësäure Phenol. Die Reaction ist übrigens auch in diesem Falle mit grossen Verlusten verbunden und Nebenprodukte sind unvermeidlich.

Paracumarsäure. Schäumt anfangs in der Natronschmelze ungemein stark, so dass man mit dem Erhitzen sehr Acht geben muss, um ein Uebersteigen hintanzuhalten. Langsam, wenn die Temperatur über 300° steigt, beginnt der Schaum einzusinken, doch ist die Paracumarsäure noch fast vollkommen unverändert. Bei circa 340° hört das eigentliche Schäumen auf und man beobachtet nur die Entwick-

lung von kleinen Gasbläschen an der Oberfläche der klaren Schmelze. Erhält man durch längere Zeit ($\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden) bei der angegebenen Temperatur, sättigt dann die Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether, so erhält man nach dem Verdampfen desselben eine krystallinische Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle sich hauptsächlich als Paraoxybenzoësäure mit etwas unzersetzter Paracumarsäure erwies. Ausbeute 55—60 pCt. Beim höheren Erhitzen zersetzt sich die Paraoxybenzoësäure wie oben angeführt.

Oxyterephtalsäure. Zersetzt sich bei 300—320° kaum, bei 340° unter gelinder Reaction fast quantitativ in Kohlensäure und in ein Gemisch von Salicylsäure und Oxybenzoësäure (80—90 pCt.), von denen die erstere weit überwiegt. Beim Weiterschmelzen erhält man natürlich Phenol.

Aus diesen Beispielen ist, wie schon eingangs erwähnt wurde, zu entnehmen, dass im Wesentlichen in der Natronschmelze die aromatischen Säuren unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt werden. Die Hoffnung, auf diesem Wege zu höher hydroxylirten Derivaten zu gelangen, wie dies bei einigen Phenolen möglich war, hat sich nicht erfüllt. Als Beitrag, die verschiedene Wirkung von Kali und Natron zu demonstriren, schienen uns aber diese Beobachtungen mittheilenswerth. Wir werden nun auch eine Anzahl von Parallelversuchen in der Kalischmelze ausführen und darüber gelegentlich berichten.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

---

307. L. Barth und M. v. Schmidt: Ueber Derivate der α-Phenoldisulfosäure.

[Der k. Akademie der Wissenschaften vorgelegt am 3. April 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Auslösung eines Schwefelsäurerestes aus der Metabenzoldisulfosäure erhält man bekanntlich Phenolmetasulfosäure. Durch eine analoge Reaction war es dann Senhofer[1]) gelungen, aus der Benzoltrisulfosäure eine neue β-Phenoldisulfosäure und daraus eine Bihydroxylbenzolmonosulfosäure zu erzeugen.

Zur selben Zeit schon hatten wir mit Erfolg die schon lange bekannte α-Phenoldisulfosäure in die Monosulfosäure eines zweiatomigen Phenols verwandelt, und Hr. Senhofer, der mit ähnlichen Versuchen beschäftigt war, hat uns freundlichst die weitere Verfolgung dieser Reaction überlassen.

---

[1]) Sitzb. d. Ak., Bd. LXXVIII, 1878.

Erhitzt man α-phenoldisulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat etwas über 300° circa eine halbe Stunde lang, so beobachtet man beim Ansäuern die Entwickelung von schwefliger Säure, während Aether aus der sauren Lösung relativ geringe Mengen von organischer Substanz auszieht.

Die saure Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Farbenreaction und musste voraussichtlich die oben erwähnte Monosulfosäure enthalten.

Ein Versuch, diese Säure, beziehungsweise ihr Kalisalz, durch fractionirte Krystallisation von dem reichlich vorhandenen Kaliumsulfat und Chlorkalium (dem nicht ganz reinen Aetzkali entstammend) zu trennen, misslang. Das Salz konnte wohl frei von Kaliumsulfat, nicht aber von Chlorkalium erhalten werden, da die Löslichkeitsverhältnisse beider nicht so sehr auseinander fallen, um eine vollständige Trennung ohne allzugrosse Verluste zu ermöglichen. Wir versuchten daher die Löslichkeit des sulfosauren Salzes in Alkohol zu seiner Isolirung zu verwerthen. Eine Probe der sauren Flüssigkeit wurde mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt, durch partielles Eindampfen von der grössten Menge Kaliumsulfat befreit, der Rest zur Trockene gebracht und mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit glasglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln (Prismen) aus, welche nach dem Waschen mit Alkohol nahezu farblos waren, keine Spur von Schwefelsäure oder Chlor enthielten und auf Platinblech unter Hinterlassung von Asche verbrannten. Da sie mit Eisenchlorid die früher beobachtete grüne Färbung zeigten, auch schwefelhaltig waren, so unterlag es keinem Zweifel, dass wir das gesuchte sulfosaure Salz vor uns hatten, was auch später die Analyse bestätigte.

Es galt nun zunächst, grössere Mengen dieses Salzes darzustellen. Nach der eben beschriebenen Methode war dies nicht wohl durchführbar, denn um kein Chlorkalium in Lösung zu bekommen, muss man absoluten Alkohol verwenden und in diesem wieder ist unser Salz so schwer löslich, dass man ungemein grosse Quantitäten Alkohol gebraucht hätte.

Nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren kamen wir rascher zum Ziele.

Die nach dem Ausschütteln der angesäuerten Schmelze mit Aether nach wiedererfolgter Neutralisation resultirende Lösung von Kaliumsulfat, Chlorkalium und der gesuchten Verbindung wurde, nachdem der grösste Theil des Kaliumsulfat wie zuvor entfernt war, mit Silbersulfat unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrit und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der Rückstand enthielt dann neben dem sulfosauren Salze nur Kaliumsulfat. Das trockene Gemenge wurde nun mit Alkohol gekocht, der

so weit verdünnt war, als geschehen darf, ohne dass Kaliumsulfat in Lösung geht, was auf empirischem Wege ausgemittelt wurde. Alkohol von dieser Verdünnung (70procentig) löste das Salz ziemlich leicht und hinterliess es nach dem Abdestilliren gleichfalls völlig rein.

Die Hauptmenge desselben konnte aber wegen der erforderlichen grossen Sibermenge auch auf diesem Wege nicht gewonnen werden, da aber, wie Vorversuche erwiesen hatten, das Kalisalz unserer Sulfosäure durch Bleizucker gar nicht, wohl aber durch Bleiessig fällbar ist, und die Bleiverbindung auch in kochendem Wasser sich nur unerheblich löst, so war hiermit der Weg zur Trennung gegeben. Es wurde sonach der Rest der Lösung durch Fällung mit Bleizucker unter Zusatz von Alkohol von Schwefelsäure und Chlor befreit, das Filtrat eingeengt, um die in Lösung verbliebenen Spuren von Bleisulfat und -chlorid zu entfernen, und sodann mit Bleiessig die Sulfosäure niedergeschlagen. Nach mehrtägigem Waschen mit heissem Wasser wurde die Bleifällung in Wasser suspendirt und im Wasserbade erwärmt, während ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff hindurchging. Das ausgeschiedene Schwefelblei wurde abfiltrirt und die stark saure Flüssigkeit durch Abdampfen auf ein kleines Volum gebracht.

Ein Theil derselben wurde zur Reindarstellung der freien Säure verwendet, der andere zur Darstellung von Salzen, und der Rest in das Kalisalz übergeführt, um nochmals verschmolzen zu werden.

Die freie Säure, wie oben erwähnt gewonnen, enthält noch Spuren von Aschenbestandtheilen. Um sie davon zu befreien, wurde die Lösung verdampft und der Rückstand in Alkoholäther aufgenommen.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Säure in Form einer braunen, amorphen Masse, welche in Wasser gelöst und über Schwefelsäure gestellt wurde. An den Schalenwänden schossen nach kurzer Zeit feine Nadeln an, die nahezu farblos waren, während die Hauptmasse der endlich völlig erstarrten Substanz ihre bräunliche Färbung beibehielt. Gleichwohl zeigte sie eine deutlich krystallinische Structur. Ihre wässerige Lösung reagirte stark sauer und gab mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung von beispielloser Intensität, die auf vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat durch Blau und Violett in Roth überging. In Wasser ist sie zerfliesslich, in Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Aether gar nicht.

Bleizucker bringt in der Lösung der Säure keinen Niederschlag hervor, durch Bleiessig wird sie sofort weiss gefällt[1]). Da die Substanz nicht lufttrocken erhalten werden konnte, so musste auf eine Bestimmung des Krystallwassers verzichtet werden. Sie lässt sich

[1]) Bemerkenswerth ist die Eigenschaft dieser Säure, mit fast allen Metallen lösliche Salze zu bilden, welche auf Eisenchlorid in ganz gleicher Weise reagiren.

bei 100° trocknen, ohne sich zu zersetzen, verliert dabei ihre Krystallwasser, wird aber amorph. Der Analyse unterworfen gibt sie folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3H\end{cases}$
C	37.67	37.89
H	3.40	3.16
S	16.59	16.84.

Zur Controle wurde das früher beschriebene Kalisalz analysirt. Es krystallisirt ohne Wasser und gab sehr scharfe Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3K\end{cases}$
C	31.46	31.58
H	2.25	2.19
K	16.97	17.11
S	14.06	14.04.

Dieses Salz löst sich in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol nur schwierig und wird wie die freie Säure nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt.

Das Natronsalz, durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit Natriumcarbonat dargestellt, krystallisirt mit einem Molekül Wasser in kurzen, farblosen Prismen. In Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse stimmt es mit dem eben beschriebenen Kalisalz ziemlich überein, auch theilt es mit diesem das Verhalten gegen Eisenchlorid

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\SO_3Na\end{cases}$
Na	10.84	10.85.

Bei 150° getrocknet verliert das Salz ein Molekül Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.81	9.09.

Barytsalz. Die wässerige Lösung der freien Säure löst Bariumcarbonat unter heftigem Aufbrausen, während die vorher schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit dunkelroth wird. Concentrirt man die so gewonnene Lösung durch Eindampfen und dann durch Stehen über Schwefelsäure, so krystallisirt nach einiger Zeit das Barytsalz in linsengrossen, aus radial gestellten Nadeln gebildeten Rosetten, welche dicht gehäuft auf einer zähen, rothbraunen Schmiere aufliegen. Auch die Krystalle selbst sind graubraun und von der schmierigen Mutterlauge durchtränkt. Durch Auskochen mit Alkohol, worin sie sich nur schwierig lösen, und Verdampfen der alkoholischen Lösung konnten sie schneeweiss erhalten werden. Auch dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt ohne Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C_6H_3 ba SO_3
Ba	26.91	26.60.

Auf die Reindarstellung von Salzen der schweren Metalle verzichteten wir, da sich die Cadmiumverbindung als ein brauner, unkrystallisirbarer Syrup, das Kupfer- und Bleisalz, wenngleich krystallinisch, als Gemenge von basischen Salzen erwiesen.

Die eingangs erwähnte, durch Aether ausziebare, organische Substanz erwies sich im Wesentlichen als Brenzcatechin. Ihre Menge war sehr gering und ein kohlenstoff- und wasserstoffärmerer Körper haftete ihr hartnäckig an, weshalb auch die Analysen nicht scharf stimmende Zahlen gaben. Auf die Natur der verunreinigenden Substanzen werden wir später noch zurückkommen.

Im Vorbergehenden wurde nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenoldisulfosäure eine Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt werden kann. Die gleichzeitige Entstehung von Brenzcatechin beweist aber, dass es möglich sein muss, beide Sulfogruppen abzuspalten.

Ein Versuch, die Bildung eines Trihydroxylbenzols durch Auslösung der Sulfogruppe aus der oben beschriebenen Monosulfosäure zu veranlassen, lieferte ein negatives Resultat, da aus der Schmelze durch Aether so gut wie gar nichts ausgezogen werden konnte. Es ist aber erwiesen, dass das Misslingen nicht etwa in der Fehlerhaftigkeit der Operation seinen Grund hatte. Die reichliche Entwicklung von schwefliger Säure beim Ansäuern der Schmelze überzeugte uns, dass Temperatur und Dauer der Schmelze hinreichend waren, um die Reaction einzuleiten; es hatte aber auch kein Ueberschmelzen stattgefunden, sonst hätte nicht noch unzersetzes Sulfosalz vorhanden gewesen sein können, was thatsächlich der Fall war. Wir haben dasselbe isolirt und aus der geringen Ausbeute den Schluss gezogen, dass der grösste Theil der zum Versuch verwendeten Substanz verbrannt sein musste. Es scheint sonach die Bildung eines Trihydroxylbenzols auf diesem Wege überhaupt nicht möglich zu sein.

Die Resultate, welche der Eine von uns in der jüngsten Zeit im Vereine mit Hrn. Schreder durch Anwendung von schmelzendem Aetznatron statt Kali bei verschiedenen Substanzen erhalten hat, liessen es gerechtfertigt erscheinen, auch die Phenoldisulfosäure dieser Reaction zu unterziehen. In der That zeigte sich, dass der Versuch etwas anders verlief. Schmilzt man das Natronsalz der Phenoldisulfosäure mit der fünffachen Menge Aetznatron, so beobachtet man, nachdem die Temperatur auf 300 bis 310^0 gestiegen ist, beim Ansäuern einer Probe eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure. Aether entzieht derselben ein krystallinisches Produkt in bedeutenderer Menge als dies unter analogen Verhältnissen in der Kalischmelze der Fall ist. Dasselbe war nach dem Abdampfen des Aethers in eine syrupöse

Masse eingebettet, welche durch Absaugen möglichst entfernt wurde. Die auf dem Filter gebliebenen Krystalle wurden mit siedendem Benzol behandelt, welches vorzugsweise die Verunreinigungen und nur geringe Mengen der krystallisirten Substanz aufnimmt. Hierauf wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zeigten sie die Form der Protocatechusäure und gaben, getrocknet, bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases}$
C	54.29	54.55
H	4.12	3.90.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° 10.61 pCt. Wasser; die Protocatechusäure verlangt 10.47 pCt.

Der Schmelzpunkt der völlig farblosen Substanz lag (uncorrigirt) bei 194°. Genau dieselbe Zahl beobachteten wir bei ganz reiner Protocatechusäure, die aus Maclurin dargestellt worden war.

Die Ausbeute an Protocatechusäure betrug nur wenige Procente. In der mit Aether extrahirten Flüssigkeit waren aber noch beträchtliche Mengen unserer oben beschriebenen Monosulfosäure enthalten.

Ein Versuch, auch diese in die Reaction einzubeziehen, ergab kein besonders günstiges Resultat, da einerseits ein grosser Theil der Substanz verbrannt wird und andererseits Brenzcatechin sich bildet. Die Entstehung der Protocatechusäure haben wir bei jedem Schmelzversuch constatiren können und ist dieselbe also für die Reaction mit Natronhydrat charakteristisch [1]).

Die von der Protocatechusäure abgesaugte, dickliche Flüssigkeit versuchte man durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt und Ausschütteln mit Aether von noch beigemengter Protocatechusäure zu befreien, doch gelang dies merkwürdigerweise nicht. Zur Erklärung dieser Thatsache stellten wir einen besonderen Versuch an.

Reine Protocatechusäure wurde mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt gekocht und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb eine krystallisirte Substanz, die sich nach erfolgtem Umkrystallisiren als reine Protocatechusäure erwies. Aus 0.5 g in das Barytsalz überführter Säure konnten 0.112 g, das ist 22.4 pCt. freier Säure ausgeschüttelt werden. Es musste sich demgemäss zum Theile ein basisches Salz gebildet haben. Wir erwähnen dieses eigenthümlichen Verhaltens, weil man darauf in ähnlichen Fällen vielleicht manchmal wird Rücksicht nehmen müssen.

---

[1]) Wir müssen hier übrigens bemerken, dass auch in der Kalischmelze unter Umständen, die wir nicht genau zu eruiren im Stande waren, manchmal etwas Protocatechusäure entstehen kann, wenn auch nur in sehr untergeordneter Menge. Die Substanz, welche die Zahlen für das in der Kalischmelze erhaltene Brenzcatechin etwas herabdrückt, ist ebenfalls Protocatechusäure.

Die Trennung der Protocatechusäure erfolgte dann auf einem langwierigeren Wege durch partielle Bleifällung, bis die späteren Bleiniederschläge nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff einen nicht mehr sauer reagirenden Rückstand lieferten. Derselbe war syrupös, zeigte kaum Spuren von Krystallisation und gab mit essigsaurem Blei eine weisse, etwas nachdunkelnde Fällung. Gegen Eisenchlorid verhielt er sich ganz ähnlich wie Brenzcatechin, mit Alkalien färbte er sich dunkelbraun. Die Analyse sowohl (Kohlenstoff = 65.02 pCt., Wasserstoff = 4.06 pCt.) als auch die Zinkstaubreaction, bei welcher neben etwas Diphenyl noch verschiedene andere Produkte auftraten, erwiesen ihn als ein complicirtes Gemisch. Zur genauen Untersuchung war seine Menge nicht hinreichend.

Dass auch in der Natronschmelze die Dihydroxylbenzolmonosulfosäure in beträchtlicher Menge entsteht, wurde schon erwähnt, und dass diese es ist, welche die Bildung der Protocatechusäure veranlasst, haben wir durch einen Schmelzversuch mit dem früher beschriebenen Kalisalz derselben bewiesen. Diese giebt nämlich genau dieselben Produkte: Protocatechusäure, nach Umständen Brenzcatechin und den erwähnten, syrupösen Körper.

Es liegt also hier der eigenthümliche Fall vor, dass eine SHO_3-Gruppe ausgelöst und durch Carboxyl ersetzt wird, welches aus schon vollständig zerfallenen und in Oxydation begriffenen Molekülen stammt. Ob dies gewissermaassen *in statu nascendi* eintritt, oder ob sich zuerst kohlensaures Alkali bildet, das dann zur Bildung der Carbonsäure Veranlassung giebt, wie ältere Versuche von Drechsel[1]) und neueste von Senhofer[2]) zeigen, mag dahingestellt bleiben. Im vorliegenden Falle ist wegen des gleichzeitigen Austrittes der Sulfogruppe der erstere Vorgang wahrscheinlicher.

Wir haben im Vorstehenden angenommen, dass COOH statt SHO_3 eintrete. Man könnte dagegen einwenden, dass der Schwefelsäurerest ausgelöst und durch Wasserstoff ersetzt werden könne, während Carboxyl an einer anderen Stelle eingefügt werde.

Aber abgesehen davon, dass es doch am wahrscheinlichsten ist, dass eine substituirende Gruppe den Platz der austretenden einnimmt, wurde bei den vielen im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen directe Carboxylirung in der Natronschmelze niemals beobachtet, wie manchmal in der Kalischmelze. Im Gegentheile wird ja, wie die vorhergehende Abhandlung zeigt, aus Carbonsäuren regelmässig Kohlensäure abgespalten, und wir haben dies schon oben theilweise zur Erklärung des Auftretens von Brenzcatechin und der relativ geringen

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1865, 580.
[2]) Ak. Anz. Nr. VI, 1879, S. 62.

Ausbeute an Protocatechusäure benützt. Auch die Farbenreactionen, welche unsere Sulfosäure mit Eisenchlorid und Alkalien zeigt, sind denen, welche Protocatechusäure unter diesen Umständen gibt, zum Verwechseln ähnlich, und man weiss, dass diese Färbungen von der relativen Stellung der Hydroxyle zu einander und zu anderen Resten bedingt sind. Alle diese Beobachtungen, zusammengehalten mit der stets constatirten Bildung von Brenzcatechin, lassen die Vermuthung wohl als gerechtfertigt erscheinen, dass die neue Verbindung als Brenzcatechinmonosulfosäure angesprochen werden kann, in der die SHO_3-Gruppe den Hydroxylen gegenüber dieselbe Stellung einnimmt, wie die COOH-Gruppe in der Protocatechusäure (1. 3. 4).

Die von Senhofer beschriebene Dihydroxylbenzolmonosulfosäure ist dagegen wohl als symmetrische Resorcinmonosulfosäure anzusehen.

Wien, I. chem. Universitätslaboratorium.

308. V. Tedeschi: Ueber Resorcindisulfosäure.

[Der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien vorgelegt am 3. April 1879.]
(Eingegangen am 20. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, eine Verbindung von der Formel $C_6(SHO_3)_4(OH)_2$ nach dem von Barth und Senhofer angegebenen Verfahren zu erhalten, habe ich zunächst Resorcindisulfosäure dargestellt, um diese dann weiter durch SHO_3 zu substituiren, da nach den Erfahrungen, die im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, häufig die Einführung mehrerer Sulfogruppen nach einander in verschiedenen Operationen leichter gelingt, als auf einmal. Inzwischen erschien eine vorläufige Mittheilung von Hrn. H. Fischer [1]), der sich mit dem Gegenstande ebenfalls beschäftigte, und ich habe deshalb vorläufig auf die Weiterführung dieser Untersuchung verzichtet.

Im Nachfolgenden gebe ich kurz die bisher gewonnenen Resultate, welche, weil sie einige Verschiedenheiten von denen zeigen, die Piccard und Humbert erhielten, vielleicht der Mittheilung werth sind. Die genannten Chemiker haben bekanntlich zuerst gezeigt, dass bei Einwirkung von heisser, englischer Schwefelsäure auf Resorcin eine wohlcharakterisirte Disulfosäure entsteht, von der sie namentlich ein äusserst schwerlösliches, basisches Bariumsalz beschreiben.

Ich verfuhr zur Darstellung etwas anders, indem ich 1 Theil Resorcin in 2 Theile eines Gemisches von rauchender Schwefelsäure mit Schwefelsäureanhydrid eintrug. Die Masse erwärmt sich dabei ziemlich stark, wird röthlich, dann bräunlich gelb und erstarrt bald

[1]) Akadem. Anz. No. VII, 1879, S. 76.

darauf zu einem harten, grau- oder röthlichgelben, krystallinischen Kuchen. Bei einzelnen Vorversuchen hatte ich einen bedeutenden Ueberschuss an Vitriolöl und Schwefelsäureanhydrid angewendet, in der Hoffnung, vielleicht sofort zu einer höheren Sulfosäure zu gelangen. Da sich aber unter diesen Verhältnissen stets nur das zweifach substituirte Produkt bildet, habe ich die oben angeführten Mengenverhältnisse gewählt, um einen Ueberschuss an Schwefelsäure möglichst zu vermeiden. Das Reactionsprodukt wurde in Wasser gelöst, mit Aether geschüttelt, um Spuren von noch vorhandenem Resorcin zu entfernen, und die wässerige Lösung vorsichtig mit Bleicarbonat erwärmt, um die freie Schwefelsäure zu entfernen. Sobald in einer filtrirten Probe durch Chlorbarium kein Niederschlag mehr entsteht, hört man mit dem Zusatz von kohlensaurem Blei auf, filtrirt, entfernt Spuren in Lösung befindlichen Bleies durch Schwefelwasserstoff, diesen durch einen eingeleiteten, raschen Luftstrom, und concentrirt im Vacuum über Schwefelsäure.

Nach langem Stehen scheiden sich, wenn die Flüssigkeit schon syrupdick geworden ist, feine, weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die die Masse ganz erfüllen, ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesslich sind. Sie werden auf porösen Platten rasch getrocknet, und dann sofort wieder über Schwefelsäure gestellt.

Im Exsiccator bis zur Constanz des Gewichtes getrocknet, enthalten sie noch 2 Moleküle Krystallwasser, welches sie, nicht ohne sich zu zersetzen, entlassen. Erwärmt man sie auf 100° oder dampft man ihre wässerige Lösung auf dem Wasserbade ein, so kann man dann leicht freie Schwefelsäure nachweisen. Die Säure ist auch in Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll rubinrothe Farbenreaction.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SHO_3)_2(OH)_2 + 2H_2O$
C	23.39	23.52
H	3.87	3.26.

Das neutrale Kalisalz wurde erhalten durch genaues Neutralisiren einer wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kali, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren der noch etwas gefärbten Krystalle unter Zusatz von Thierkohle. Breite, prismatische Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth, wie die freie Säure.

Das Salz enthält lufttrocken ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° nur zum geringsten Theile, vollständig bei 130° entweicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SKO_3)_2(OH)_2$
C	20.77	20.81
H	1.46	1.16
K	22.72	22.54
S	18.35	18.50.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SKO_3)_2(OH)_2 + H_2O$
H_2O	4.87	4.94.

Neutrales Barytsalz, dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit Bariumcarbonat, Filtriren und Eindampfen zur Krystallisation. Nach dem Umkrystallisiren mit Thierkohle farblose Nadeln, die wahrscheinlich 3 Moleküle Krystallwasser enthalten, das bei 120° entweicht.

In Wasser ist es, wie aus seiner Darstellung ersichtlich, ziemlich leicht löslich, Präparate aber, die einige Zeit aufbewahrt waren, lösen sich im Wasser nur mit Hinterlassung einer wenn auch geringen Trübung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SO_3)_2Ba(OH)_2$
C	17.52	17.78
H	1.42	0.99
Ba	34.03	33.90.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(SO_3)_2Ba(OH)_2 + 3H_2O$
H_2O	12.63	11.77.

Diese Zahlen wurden aus einem Salze erhalten, das circa 24 Stunden an der Luft gelegen hatte. Die Wasserbestimmung eines Salzes, das einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, ergab 9.51 pCt.; für $2\frac{1}{2}$ Wasser berechnen sich 10.00 pCt.

Die Bildung des von Piccard und Humbert angeführten, unlöslichen, basischen Salzes konnte ich unter den angegebenen Verhältnissen nicht oder nur insofern, als geringe Mengen eines organischen Barytsalzes beim kohlensauren Baryt geblieben waren, beobachten.

Man konnte daraus vielleicht schliessen, dass die beiden Säuren isomer seien, da die genannten Autoren ausdrücklich angegeben, dass ihr basisches Salz, nur mit Carbonaten bereitet, ebenfalls entstehe. Ich habe deshalb Resorsindisulfosäure genau nach ihrem Verfahren dargestellt, dieselbe mit Bariumcarbonat abgesättigt und filtrirt. Im Filtrate waren sehr beträchtliche Mengen eines Barytsalzes gelöst, das sich beim Concentriren auf dem Wasserbade bald krystallinisch ausschied. Ein Theil hatte sich aber als sandiges Pulver am Boden der Schale abgesetzt, und dieser war nun auch in kochendem Wasser sozusagen unlöslich. Die Reaction der Flüssigkeit, frü-

her fast vollkommen neutral, war nach dem Ausfallen des genannten unlöslichen Salzes deutlich sauer, und letzteres war offenbar die basische Verbindung.

Als ich nun aus meiner schön krystallisirten Säure zum Vergleiche neuerdings das Barytsalz in der angeführten Weise darstellte, fand ich zu meinem Erstaunen, dass sie sich genau so wie die von Piccard und Humbert verhielt. Auch hier schieden sich aus dem neutral reagirenden Filtrate hübsche Krystalle und ein sandiges, unlösliches Pulver aus, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annahm.

Das Barytsalz, welches ich zu meinen Analysen verwendet hatte, war nicht aus der krystallisirten Sulfosäure, sondern aus der verdünnten Lösung derselben, wie sie nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes resultirt, dargestellt worden. Hierin konnte also der einzige Unterschied liegen.

Als ich nun dieses Salz wieder in Wasser löste, zur Vorsicht mit etwas Bariumcarbonat aufkochte und das Filtrat eindampfte, konnte ich aber die Ausscheidung geringer Mengen des schwerlöslichen Pulvers ebenfalls bemerken.

Durch diese Beobachtungen war die Annahme, dass es sich um zwei isomere Disulfosäuren handle, mehr als zweifelhaft geworden, wenn man auch von vornherein vielleicht denken konnte, es liege ein ähnlicher Fall vor wie bei den isomeren Phenolmonosulfosäuren, von denen die Ortho- ja so leicht durch gelindes Erwärmen in die Paraverbindung übergeht. Da das Kalisalz meiner Säure ziemlich leicht in messbaren Formen zu erhalten war, so habe ich dasselbe nochmals aus der mit sorgfältiger Vermeidung jeder Erwärmung dargestellten, verdünnten Resorcindisulfosäurelösung bereitet und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Ferner habe ich aus der Säure von Piccard und Humbert ebenfalls das Kalisalz erzeugt, um beide Verbindungen krystallographisch vergleichen zu können.

Hr. v. Lang, der die Güte hatte, die betreffenden Bestimmungen auszuführen, theilte gefälligst Folgendes mit:

Beide Salze sind identisch.

System: monoklinisch.

Elemente $a:b:c = 1.3272:1:0.6400$.

$ac = 108^\circ\ 42'$.

Beobachtete Formen: 100, 101, 110, 011.

Die Krystalle sind verlängert nach der Axe c.

Ich will noch bemerken, dass in keinem der erwähnten neutralen Barytsalze durch Chlorbarium irgend eine Fällung oder Trübung entsteht, wohl aber jedesmal sofort, wenn man Barytwasser zusetzt.

Ich erwähne auch, dass ich das Kalk- und Natronsalz meiner Säure dargestellt habe, welche beide gut krystallisirte Verbindungen sind.

Endlich habe ich auch die Einwirkung von schmelzendem Kali und Natron auf meine Sulfosäure untersucht.

Die Kalischmelze verläuft unter den gewöhnlichen Erscheinungen, die Masse färbt sich kaum gelb, und wenn eine Probe beim Ansäuern reichlich schwefelige Säure entwickelt, unterbricht man und trägt sie nach dem Auskühlen in verdünnte Schwefelsäure ein. Der ätherische Auszug der Lösung setzt nach dem Verdampfen des Aethers bald Krystalle ab, die durch Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren mit Thierkohle farblos erhalten werden, alle Reactionen des Phloroglucins, sowie den Schmelzpunkt desselben zeigten und bei 100° getrocknet 22.41 pCt. Wasser verloren.

Die getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_6O_3$
C	56.83	57.14
H	4.69	4.76.

Die Menge des erhaltenen Phloroglucins ist nicht bedeutend, und es verdankt seine Entstehung keiner glatten Reaction, da jedenfalls auch Rücksubstitution von Wasserstoff eingetreten sein musste.

Neben dem Phloroglucin bildet sich auch etwas eines durch Bleizucker fällbaren Körpers, der aber, aus dem Bleisalze abgeschieden, nur in Form brauner, amorpher Flocken und Häute, zur weiteren Untersuchung nicht einladend, erhalten wurde.

Die Natronschmelze ergab ein noch ungünstigeres Resultat. In den ätherischen Auszug gingen nur sehr geringe Quantitäten von organischer Substanz über, in der qualitativ Phloroglucin nachgewiesen werden konnte.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

---

309. Charles John Bell: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und zuckerartige Substanzen.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine der interessantesten Probleme aus der Zuckerchemie ist die Erklärung der Isomerie des Mannits und des Dulcits. Erlenmeyer und Wanklyn[1]) und später Otto Hecht[2]) haben gezeigt, dass beide Zuckerarten dasselbe Hexyljodür liefern und daher von demselben Kohlenwasserstoff abstammen. Andererseits ist bekannt, dass Dulcit

[1]) Ann. Chem. Pharm. 135, 129.

[2]) Daselbst 165, 146.

Schleimsäure liefert, während Mannit als der Alkohol der Zuckersäure anzusehen ist. Es erhält sich demnach die Isomerie unabhängig von den Veränderungen der beiden Alkohol- oder Carboxylgruppen, und ist in der Verschiedenheit der den Alkoholen und Säuren gemeinschaftlichen Gruppe $[CH(OH)]_4$ zu suchen. Die Verschiedenheit dieser Gruppe bleibt bei der Aetherbildung erhalten, da einerseits Mannit und Zuckersäure und andererseits Dulcit und Schleimsäure scharf von einander unterschiedene Aetherarten bilden. Tief eingreifende Veränderungen verwischen indessen diesen Unterschied, wie aus der von Chichester A. Bell und E. Lapper[1]) beobachteten Bildung von Pyrrol aus zuckersaurem Ammoniak hervorgeht. Ich habe nun auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer untersucht, ob bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Zuckersäure und Mannit die Gruppe $[CH(OH)]_4$ dieselbe Umwandlung zeigt, wie bei der Schleimsäure.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Zuckersäure.

Wichelhaus[2]) fand, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf zuckersaures Cadmium die organische Substanz ohne Bildung bestimmter Chloride zerstört wird. Dies negative Resultat mag einerseits der Bildung von Chlorcadmium und andererseits den Versuchsbedingungen zugeschrieben werden, da man besondere Vorsichtsmaassregeln ergreifen muss, um ein günstiges Resultat zu erzielen.

Trocknes, möglichst reines, saures, zuckersaures Kali wird mit 6 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kolben langsam auf 85° erhitzt, bis die Masse flüssig geworden ist. Erhitzt man sehr langsam, so findet keine Verkohlung statt. Giesst man die erhaltene Flüssigkeit in etwa die vierfache Menge Wasser, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Derselbe wurde durch Lösen in kohlensaurem Natron, Ausfällen mit Salzsäure und dreimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, und wurde so in Form langer, seidenglänzender Nadeln erhalten. Der Körper ist leicht in Alkohol, schwerer in Aether und sehr schwer in Wasser löslich und sublimirt bei 260° unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 12 pCt. des angewandten Kalisalzes.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_6H_4Cl_2O_4$	Gefunden
C	34.12	34.41
H	1.92	2.20
Cl	33.64	33.56.

[1]) Diese Berichte X, 1961.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 185, 252.

Die so erhaltene Säure zeigt also dieselbe Zusammensetzung wie die von Liès-Bodart[1]) aus Schleimsäure dargestellte Chlormuconsäure, und ist mit derselben identisch, wie ich mich durch eine vergleichende Untersuchung beider Substanzen überzeugt habe. Chlormuconsäure aus Zuckersäure und Chlormuconsäure nach Limpricht's[2]) Methode aus Schleimsäure bereitet, wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung ätherificirt, und die gebildeten Aether dreimal aus Alkohol umkrystallisirt. Beide Aether verhielten sich ganz gleich und schmolzen in demselben Moment bei 95—96°. Durch die Ueberführung der Zuckersäure in die Chlormuconsäure wird also der Unterschied zwischen Zuckersäure und Schleimsäure verwischt, und es kann diese Reaction daher nicht direct zur Erklärung der Isomerie beider Substanzen führen. Man kann nur die Vermuthung aussprechen, dass die gechlorten Säuren $CO_2H . C_4H_4Cl_4 . CO_2H$, die zwar noch nicht dargestellt sind, aus denen die Chlormuconsäure aber aller Wahrscheinlichkeit nach durch Abspaltung von zwei Salzsäuremolekülen entsteht, verschieden sind, dass aber diese Verschiedenheit durch den Uebergang in Chlormuconsäure verloren geht. Dieser Umstand dürfte wohl mehr für als gegen die Lebel-vant'Hoff'sche Theorie sprechen.

Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Mannit.

Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Alkohole findet bekanntlich in der Weise statt, dass einerseits Chloride andererseits Phosphorsäureäther gebildet werden. Bei mehrfachen Alkoholen kann die Bildung von Chloriden und Phosphorsäureäthern an einem und demselben Moleküle geschehen und es ist hierin wohl der Grund zu suchen, weshalb bei dieser Reaction meistens nur schmierige Substanzen erhalten werden. So ist z. B. auch über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Mannit nichts Genaueres bekannt, und es ist nur das durch directe Einwirkung der Salzsäure auf diesen Körper erhaltene Mono- und Dichlorhydrin in der Literatur beschrieben.

Fein geriebener Mannit wird mit einem grossen Ueberschuss — mehr als 6 Moleküle — Phosphorpentachlorid innig gemischt und nach Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben im Oelbade auf 140° erhitzt, bis die Masse ruhig kocht. Die Reaction verläuft ohne die geringste Verkohlung und ist in etwa 5 Stunden beendigt. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, worauf sich eine schwarze, theerartige, eigenthümlich riechende Substanz abscheidet, die zweimal im Dampfstrom destillirt wird. Das übergehende Oel von schwach gelblicher Farbe besitzt denselben eigenthümlichen Geruch und ist für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 325.
[2]) Daselbst 165, 253.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_6H_6Cl_4$:

	Ber. für $C_6H_6Cl_4$	Gefunden
C	32.73	32.5
H	2.73	2.8
Cl	64 54	65.3.

Das Chlorid wird von Jodwasserstoffsäure schon beim Kochen reducirt, wegen Mangels an Material konnte indessen das Produkt nicht weiter untersucht werden.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dulcit und andere Zuckerarten.

Da ein vorläufiger Versuch gezeigt hatte, dass die Reaction mit Dulcit glatter verläuft, als bei Anwendung von Mannit, so wandte ich mich an Hrn. Prof. Erlenmeyer, welcher die Güte hatte, mir eine Quantität des jetzt schwierig zu beschaffenden Materials zur Disposition zu stellen.

Die Operation wurde in der vorhin beschriebenen Weise ausgeführt, der Dulcit wird aber viel schwieriger angegriffen, und es dauert selbst bei Anwendung weniger Gramme 14 bis 15 Stunden bis die Einwirkung beendet ist. Das Produkt wurde mit Wasser behandelt, das abgeschiedene Oel zweimal mit Dampf destillirt und auf diese Weise ein Oel erhalten, welches denselben Geruch und dasselbe Verhalten wie das aus Mannit gewonnene zeigte. Die Analyse ergab ebenfalls dieselbe Zusammensetzung $C_6H_6Cl_4$:

	Berechnet	Gefunden
Cl	64.54	65.1.

Die Ausbeute war beträchtlicher als bei Mannit, aber doch nur sehr gering. In der Erwartung Hexyljodür oder Hexylen zu erhalten, wurde das Chlorid mit Jodwasserstoff gekocht. Da indessen hierbei wahrscheinlich in Folge unvollkommener Reduction der Bildung complicirter Jodverbindungen nur Spuren eines leichtflüchtigen Oeles entstanden, wurde die Substanz mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Auf diese Weise wurde ein flüssiger, leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten, aber leider auch in zu geringer Menge, um eine Analyse davon machen zu können.

Erythrit, Quercit und Sorbit gaben beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auch ein Oel, dasselbe konnte aber wegen der geringen Quantitäten des disponiblen Materials nicht weiter untersucht werden. Was die Constitution des oben beschriebenen Chlorids, welches ich als Mannitotetrachlorhexin bezeichnen will, anbetrifft, so geht aus seiner Schwerflüchtigkeit hervor, dass es nicht die halbe Formel $C_3H_3Cl_2$ oder $C_3H_4Cl_2$ besitzen kann. Andererseits liegt auch kein Grund für die Annahme vor, dass dasselbe 12 Kohlenstoffatome enthält, und

so ist man berechtigt, dasselbe als ein Produkt der Abspaltung von Salzsäuremolekülen von dem normalen Mannitchloride zu betrachten:

$$\underset{\text{Mannit}}{CH_2(OH).[CH(OH)]_4.CH_2OH} + 6PCl_5 = \underset{\text{hypothetisches Mannitchlorid.}}{CH_2Cl.[CHCl]_4CH_2Cl} + 6POCl_3 + 6HCl;$$

$$CH_2Cl[CHCl]_4CH_2Cl - 2HCl = \underset{\text{Mannitotetrahexin.}}{CH_2Cl.CCl \equiv CH.CH \equiv CCl.CH_2Cl}$$

Abgesehen von der Vertheilung der Chlor- und Wasserstoffatome bei den mittleren 4 Kohlenstoffatomen hat diese Formel einige Berechtigung, weil bei der Bildung dieses Chlorids ebenso wie bei der Entstehung der Chlormuconsäure zwei Salzsäuremoleküle abgespalten werden, wodurch es wahrscheinlich wird, dass auch bei dem Chloride die Endkohlenstoffatome keine Rolle spielen. Ebenso scheint der Unterschied zwischen Mannit und Dulcit bei der Bildung des Chlorids verschwunden zu sein, obgleich sich bei der Beschaffenheit des Chlorids und dem unzureichenden Studium desselben nichts Bestimmtes sagen lässt.

Wenn die obigen Mittheilungen über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Mannit und andere Zuckerarten auch sehr unvollkommen und die daran geknüpften Betrachtungen sehr hypothetischer Natur sind, so geht doch daraus hervor, dass die Bildung der Chlormuconsäure keine isolirt dastehende Thatsache ist, sondern dass die isomere Zuckersäure und ebenso die entsprechenden Zuckerarten ein übereinstimmendes Verhalten zeigen, welches so zusammengefasst werden kann, dass aller Wahrscheinlichkeit nach die Gruppe der vier mittleren Kohlenstoffatome $C_4H_8O_4$ in $C_4H_2Cl_2$ verwandelt wird, während die Endkohlenstoffatome bei den Säuren in COCl, bei den Alkoholen in CH_2Cl übergehen.

---

310. H. Hassencamp: Ueber eine neue Bildungsweise von Methylviolett.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Den in letztverflossener Zeit von den HH. Brunner und Brandenburg (diese Berichte XI, 697) und E. und O. Fischer (diese Berichte XI, 2096) veröffentlichten Bildungsweisen von Methylviolett möchte ich hier die Beobachtung einer Reaction anreihen, welche gleich der ersterwähnten darauf hinausläuft, dass durch Abspaltung einer Methylgruppe des Dimethylanilins die constituirende Methangruppe für den Farbstoff geschaffen wird.

Wenn man ein Gemenge von 1 Theil reinen Benzolsulfochlorids mit 2 Theilen Dimethylanilin im Kolben auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt alsbald eine tiefblaue Farbenreaction ein, die, allmählig intensiver werdend, einen mehr violetten Ton annimmt, bis nach einigen Stunden das Ganze eine dickflüssige, dunkle, metallglänzende Masse bildet. Die Reaction verläuft ohne jede Gasentwicklung und mit ausserordentlicher Gleichmässigkeit. Das Verhalten des entstandenen Farbstoffs, speciell gegen die Faser, welche davon in schön blauvioletten Tönen angefärbt wird, macht allein schon die Annahme wahrscheinlich, dass Methylviolettbildung stattgefunden habe.

Da nun beim Aufkochen der Schmelze mit Wasser neben dem Farbstoff und theilweise in inniger Mischung mit demselben eine ölartige Substanz im Wasser suspendirt erscheint, welche deutlich den charakteristischen, widerwärtigen Geruch des Phenylsulfhydrats zeigt, so kann unter Hinzurechnung des Umstandes, dass bei Anwendung von 1 Molekül Benzolsulfochlorid und 3 Molekülen Dimethylanilin die grösste Farbstoffmenge erhalten wird, kaum ein Zweifel darüber obwalten, dass die Reaction nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_6H_5 . SO_2 . Cl + 3 C_6H_5N(CH_3)_2$$

$$= \begin{array}{l} (CH_3)_2N . C_6H_4 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad C \\ (CH_3)_2N . C_6C_4 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \\ \quad \vdots \\ \diagdown N . CH_3 \end{array}$$

$$+ HCl + 2 H_2O + C_6H_5 . SH.$$

Vergleicht man diesen Process mit der Bildung grüner Farbstoffe aus aromatischen Säurechloriden mit tertiären Basen, wie z. B. aus Benzoylchlorid und Dimethylanilin, so leuchtet ohne weiteres ein, dass während im letzteren Fall der dem Farbstoff zu Grunde liegende Methankern sowohl aus der Benzoylgruppe als auch dem Dimethylanilin herrühren kann, es sich im ersten Fall nur um Abspaltung einer Methylgruppe des Dimethylanilins handeln kann, welche so leicht oxydirbar ist, dass sie auf das Benzolsulfochlorid denselben reducirenden Einfluss ausübt, wie Wasserstoff im status nascens.

Vielleicht zeigen noch andere Sulfochloride mit aromatischen Basen entsprechende Reactionen, über welche eventuell zu berichten, ich mir vorbehalte.

Für jetzt sei noch erwähnt, dass aus Benzolsulfochlorid und Methyldiphenylamin in analoger Weise ein blauer, spritlöslicher Farbstoff erhalten wird, der mit gewöhnlichem Diphenylaminblau grosse Aehnlichkeit zeigt.

Elberfeld, den 8. Juni 1879.

311. C. Willgerodt: Ueber Pikrinsäureäther.

(Eingegangen am 24. Juni.)

I. Darstellung des Pikrinsäureäthyläthers.

$C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5$.

Der Pikrinsäureäthyläther wurde 1866 von H. Müller und J. Stenhouse[1]) dargestellt, indem sie pikrinsaures Silber mit dem 5fachen Gewichte Jodäthyl digerirten. Austen gewann diesen Aether im Jahre 1875 durch Umsetzung von Pikrylchlorid und Natriumäthylat. Das Pikrylchlorid, mit Hülfe dessen ich die Trinitrophenyläther nach der von mir beschriebenen Methode gewinne, wurde aus der Pikrinsäure nach der Clemm-Austen'schen[2]) Methode erhalten, es entspricht somit der Formel

$$C_6H_2\underset{6}{NO_2}\underset{4}{NO_2}\underset{2}{NO_2}\underset{1}{Cl}$$

und hat einen Schmelzpunkt von 82—83°.

Was für einen Pikrinsäureäther man auch darstellen will, immer lässt man auf 1 g Pikrylchlorid 0.226 g Kaliumhydroxyd oder eine äquivalente Menge Natriumhydroxyd etc. einwirken. — Chlorid und Alkali werden bei der Darstellung des Aethyläthers in äthylalkoholische Lösung gebracht und die kalte, alkoholische Kaliumhydroxydlösung in die kalt gehaltene Chloridlösung eintropfen gelassen oder man wirft das fein zerstückelte Aetzkali sofort in die recht verdünnte Lösung des Pikrylchlorides und sucht dasselbe durch Umschütteln nach und nach zur Umsetzung zu bringen. Beim Zusammentreffen gedachter Lösungen nehmen dieselben eine rothgelbe Färbung an und setzen sich in der Weise um, dass sich als Hauptprodukt der Pikrinsäureäthyläther nach folgender Gleichung bildet:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + KOH + HO.C_2H_5$$
$$= C_6H_2(NO_2)_3OC_2H_5 + ClK + H_2O.$$

Immer aber entsteht nebenbei pikrinsaures Kalium und Salzsäure in nicht unbeträchtlicher Menge. Aus diesem Grunde ist das flüssige Reactionsgemisch schliesslich immer stark gelb gefärbt. Lässt man den Alkohol in offenen Gefässen verdunsten oder hat man von vorn herein schon wenig genug genommen, so scheidet sich vorzüglich das schwer lösliche, pikrinsaure Kalium aus, das mit etwas Aether vermischt ist. Die abgegossene, alkoholische Lösung enthält noch den grössesten Theil des Aethers, wenn nicht zu sehr eingeengt wurde, derselbe lässt sich mit Wasser ausfällen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Auswaschen mit kaltem Wasser bis das Abwasser keine Gelbfärbung mehr zeigt, erhält man den Aether

[1]) Ann. Chem. Pharm. 141, 79.

[2]) American Journal of science and arts, vol. XIII, April 1877, 1.

schliesslich in sehr schönen, langen, durchsichtigen, fast ungefärbten Nadeln, die gegen 78° schmelzen.

Es sind von mir weiter noch verschiedene Versuche ausgeführt, um das Auftreten der Pikrinsäure bei dieser Aetherbildung zu verhindern, bislang waren meine Bemühungen erfolglos. Lässt man berechnete Mengen von Bariumhydroxyd oder auch von Natriumcarbonat auf alkoholische Pikrylchloridlösung einwirken, so bildet sich der Pikryläthyläther; nebenbei aber auch das entsprechende Pikrat. Nachdem sich endlich auch noch durch Versuche gezeigt hat, dass berechnete Mengen alkoholischer Ammoniak- und Anilinlösungen gar nicht zu dieser Aetherbildung zu gebrauchen sind (Pikrylchlorid und alkoholische Ammoniaklösung geben sofort gelbes Trinitroanilin und Dinitrochlorbenzol, mit einer berechneten Menge Anilin vereinigt, liefert sofort Dinitrophenylanilin) so will ich schliesslich noch das in so hohem Grade reactionsfähige Chlorid in Alkohol lösen und mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd, Zinkoxydhydrat etc. behandeln.

II. Pikrinsäurephenyläther (Trinitrophenylphenyläther).
$C_6H_2(NO_2)_3OC_6H_5$.

Dieser bis jetzt unbekannt gebliebene Aether wurde schon im Jahre 1870 von C. Clemm[1]) darzustellen gesucht. Clemm liess eine alkoholische Phenolnatriumlösung auf Pikrylchlorid am Rückflusskühler einwirken, und erhielt dabei pikrinsaures Natrium, Salzsäure und Phenol, gelangte also nicht zu seinem Ziele.

Der Trinitrophenylphenyläther bildet sich indessen mit sehr grosser Leichtigkeit, wenn man eine kalt gehaltene (gewöhnliche Temperatur) Pikrylchloridlösung mit einer wässerig alkoholischen Phenolkaliumlösung langsam zusammenschüttelt. Bei der Darstellung verfuhr ich folgendermaassen. Zuerst wurden 2 g Pikrylchlorid in Aethylalkohol aufgelöst, darauf 0.5 g Kaliumhydroxyd in 1 g Phenol und wenig Wasser durch Erwärmen gelöst, erkalten gelassen und mit Alkohol versetzt und schliesslich wurde die wässerig alkoholische Phenolkaliumlösung in die Cloridlösung unter Umschütteln eingetröpfelt. Beim Zusammentreffen der Flüssigkeiten entsteht immer eine hellrothe Farbe, die durch die Bewegung sofort wieder verschwindet. Nach dem Zusammenguss fällt der in Alkohol schwer lösliche Pikrylphenyläther bald als gelbweisser Körper zu Boden; versetzt man die überstehende alkoholische Lösung mit Wasser bis zur starken Trübung, so scheiden sich daraus fast weisse Nadeln dieses Aethers ab. Die Ausbeute an Aether nach der gegebenen Methode ist sehr zufriedenstellend, da nur sehr geringe Mengen von Kaliumpikrat gebildet werden. Eigenschaften und Umsetzungen dieses Aethers werde ich später geben.

[1]) Journ. f. pract. Chem. 1870, 1, 161.

III. Bildung des Aethyläthers durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf ein Gemisch von Jodäthyl und Aethylalkohol.

Es ist bekannt, dass sich die Ethylhaloide und Ethylate zu Aethern umsetzen, ebenso ist es schon bekannt, dass sich kleine Aethermengen bilden, wenn man genannte Halogenverbindungen mit Alkoholen in Röhren einschliesst und auf hohe Temperaturen erhitzt; so viel ich weiss ist es aber noch unbekannt, dass Aether entstehen, wenn Halogenethyle in alkoholischer Lösung mit Aetzkali behandelt werden.

Bringt man zerkleinertes, festes Aetzkali im molekularen Verhältniss mit Jodäthyl in äthylalkoholischer Lösung zusammen, so bildet sich der Aethyläther bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit und ist an seinem Geruche zu erkennen.

Sollten sich andere Halogenverbindungen der Fett- und aromatischen Reihe bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur ähnlich verhalten, so würde diese Umsetzung an Interesse gewinnen.

Freiburg i. B., den 22. Juni 1879.

---

312. W. Demel: Zur Kenntniss der Arseniate des Zinks und Cadmiums.

[Auszug aus einer d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 24. Juni.)

Berzelius[1]) hat durch Auflösen des „arseniksauren Zinkoxydes in flüssiger Arsensäure", und auch durch Digeriren von Zink mit derselben Säure, ein saures, arsensaures Zinkoxyd in Form von cubischen Krystallen erhalten; hingegen führt Fischer[2]) in seiner Abhandlung: „Ueber Metallreductionen durch andere Metalle auf nassem Wege" an, dass er bei Einwirkung von Zink auf Arsensäure ein saures arsensaures Zinkoxyd als durchsichtige Gallerte dargestellt habe.

Ich unternahm es, die Einwirkung von Arsensäure auf Zinkoxyd zu studiren, und dehnte meine Untersuchung auch auf die entsprechenden Cadmiumsalze aus, über welche bisher keinerlei Mittheilungen vorliegen.

Trägt man in eine wässerige Auflösung von Arsensäure (von beliebiger Concentration) Zinkoxyd ein, so löst sich dieses theilweise auf. Man bedarf auf 100 g trockene Arsensäure etwa 6 g Zinkoxyd, welches Verhältniss auch bei Anwendung von Siedehitze nicht verändert wird. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade bis zu

---

[1]) Lehrbuch der Chemie, 1836, IV, 487.

[2]) Pogg. Ann. IX, 261.

schwacher Syrupconsistenz, scheidet sich nach längerem Stehen eine weisse Krystallkruste von kleinen Tafeln aus; die Mutterlauge giebt bei fortgesetztem Eindampfen eine reichliche Ausscheidung von kleinen, weissen Nadeln. Diese beiden Produkte, welche, wie die Analyse zeigte, ein und dasselbe Salz vorstellen, wurden gesammelt und mit Aether, von welchem sie nicht verändert werden, gewaschen. Die noch restirende Mutterlauge giebt, mit Alkohol versetzt, einen reichlichen, weissen Niederschlag desselben Salzes.

Die so erhaltenen Substanzen wurden nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume in verdünnter Salzsäure gelöst und der Analyse unterzogen. Das Zink wurde als ZnS oder ZnO bestimmt, die Arsensäure als arsensaure Ammonmagnesia gefällt, und nach dem Trocknen bei 100—103° C. als $2MgO . 2NH_4O . As_2O_4 . H_2O$ gewogen; die Wasserbestimmung entweder durch Glühen mit Bleioxyd im Verbrennungsrohre oder aber als Glühverlust ausgeführt. Bei 100° getrocknet, ergab die Substanz einen Gewichtsverlust von 0.89 pCt.; bei 180° einen solchen von 11.26 pCt., ohne dass sie hierbei äusserlich sich verändert hätte.

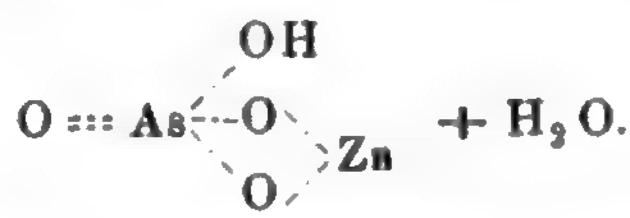
Die durch Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der empirischen Formel $2ZnO . As_2O_5 . 3H_2O$, d. i. dem einfach sauren arsensauren Zinkoxyd mit 2 Molekülen Krystallwasser

$$2ZnO . As_2O_5 . H_2O + 2H_2O.$$

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
$2ZnO$	36.41	35.87	36.01	—	—	—	36.32
As_2O_5	50.87	50.06	51.59	—	—	—	51.57
$3H_2O$	—	—	—	12.61	13.12	12.55	12.11
							100.00.

Die Analysen der mit Alkohol gefällten Substanz sind hier mit III. und VI. bezeichnet.

Die Constitution des Salzes kann ausgedrückt werden durch die Formel:



Durch Einwirkung von kaltem oder auch heissem Wasser verändert sich dieses Salz, indem es Arsensäure an das Wasser abgiebt, und in ein neues, krystallinisches Produkt übergeht. Es genügt hierzu das 3—5fache Volumen an Wasser; die entstandene Substanz wird zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. In verdünnter Salzsäure ist diese Verbindung leicht löslich, und bleibt bei 100° unverändert.

Die Analyse führt zur Formel:

$$10ZnO . 4As_2O_5 . 10H_2O.$$

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
$10\,ZnO$	42.06	42.52	—	42.40
$4\,As_2O_5$	48.18	47.50	—	48.16
$10\,H_2O$	—	—	9.59	9.44
				100.00.

Die salzsauren Lösungen der beiden eben beschriebenen Verbindungen geben, mit Alkalien im Ueberschusse versetzt, einen weissen, voluminösen Niederschlag. Die Analyse erwies, dass derselbe aus neutralem, arsensauren Zinkoxyd ($3\,ZnO \,.\, As_2O_5 + 3\,H_2O$) besteht, welches Salkowski[1]) durch Fällung einer Zinkvitriollösung mit gesättigtem, arsensauren Natron erhalten und beschrieben hat.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
$3\,ZnO$	45.90	—	—	46.11
As_2O_5	43.27	—	—	43.54
$3\,H_2O$	—	10.12	10.34	10.25
				100.00.

Ganz analoge Verbindungen entsprechen auch dem Cadmium. Zur Darstellung derselben benutzte ich kohlensaures Cadmiumoxyd. Ich verfuhr in der bei den Zinksalzen angeführten Weise, und bedurfte auf 100 g trockene Arsensäure ungefähr 16 g kohlensaures Cadmiumoxyd. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, und es erfolgte schon hierbei Ausscheidung von feinen, weissen und stark glänzenden Nadeln. Diese wurden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Mutterlauge gab mit Alkohol versetzt einen voluminösen, weissen Niederschlag desselben Salzes.

In verdünnter Salzsäure ist diese Substanz leicht löslich; sie blieb bei 100° unverändert und verlor 0.45 pCt. ihres Gewichtes.

Die durch Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen dem einfach sauren arsensauren Cadmiumoxyd mit 2 Mol. Krystallwasser:

$$2\,CdO \,.\, As_2O_5 \,.\, H_2O + 2\,H_2O.$$

	Gefunden. I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet
$2\,CdO$	47.04	47.20	47.09	—	—	47.40
As_2O_5	42.36	41.24	41.98	—	—	42.59
$3\,H_2O$	—	—	—	10.17	10.20	10.01
						100.00.

Dieses Salz wird durch kaltes oder heisses Wasser ebenso verändert wie das analoge Zinksalz; es entsteht hierbei die Verbindung $10\,CdO \,.\, 4\,As_2O_5 \,.\, 10\,H_2O$. Es ist dies eine weisse, krystallinische Substanz, die bei 150° C. 0.25 pCt. ihres Gewichtes verliert und in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist.

[1]) Journ. f. pr. Chem. 104; 162.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
$10\,CdO$	53.21	53.57	—	53.78
$4\,As_2O_5$	38.05	—	—	38.65
$10\,H_2O$	—	—	7.87	7.57
				100.00.

Die salzsaure Lösung des einfach sauren arsensauren Cadmiumoxyds giebt, mit Alkalien versetzt, ebenfalls einen weissen, voluminösen Niederschlag von neutralem, arsensauren Cadmiumoxyd:

$$6\,CdO \,.\, 2\,As_2O_5 + 3\,H_2O.$$

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
$6\,CdO$	59.85	—	—	59.91
$2\,As_2O_5$	—	—	—	35.88
$3\,H_2O$	—	4.39	4.51	4.21
				100.00.

Wien, Laborat. d. Prof. A. Bauer a. d. k. k. techn. Hochsch.

313. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger unorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 23. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Antimonige Säure.

In unserer Abhandlung über Dampfdichtebestimmung bei sehr hoher Temperatur[1]) haben wir gezeigt, dass die arsenige Säure, deren Dampfdichte nach Mitscherlich bei 571° C. der Formel As_4O_6 entspricht, auch bei einer um ca. 1000° höheren Temperatur genau das gleiche Gasvolumgewicht hat, und dass ihr also unzweifelhaft die Molekularformel As_4O_6 zukommt. Hiernach vermutheten wir, dass die antimonige Säure ebenfalls nicht die gewöhnlich angenommene Formel Sb_2O_3, sondern die Zusammensetzung Sb_4O_6 haben werde. Da diese Substanz, welche zwar bei Dunkelrothgluth sehr wenig flüchtig ist, doch bei 1560° C. augenblicklich und rapide verdampft, so war zu vermuthen, dass die Dichtebestimmung im Stickgase ausführbar sei.

Für den Versuch verwandten wir ein aus käuflicher, antimoniger Säure durch langsame Sublimation im Kohlensäurestrom dargestelltes Präparat, welches aus prachtvollen, centimeterlangen Krystallen von lebhaftem Demantglanz bestand.

Der Versuch, bei voller Hitze des Perrot'schen Ofens (ca. 1560° C.) vorgenommen, ergab:

[1]) Diese Berichte XII, 1112.

I. Substanz = S = 0.2782 g, Barometerstand = B = 727.8 mm, Zimmertemperatur = t = 20°, Stickgasvolumen = V = 12.6 ccm.

II. S = 0.2635 g, B = 723.3 mm, t = 22° C., V = 11.9 ccm.

	Gefunden		Berechnet für Sb_4O_6	Berechnet für Sb_2O_3
Dampfdichte	19.60	19.98	19.90	9.95.

Arsenige und antimonige Säure sind also analog zusammengesetzt und ihre Moleküle müssen durch die Formeln

$$As_4O_6 \quad \text{und} \quad Sb_4O_6$$

ausgedrückt werden.

Die Versuche wurden genau in der früher (l. c.) für diese Temperaturgrade beschriebenen Weise ausgeführt. Wir wollen bei diesem Anlasse eine scheinbar geringfügige, aber nicht unwichtige Vorsichtsmassregel erwähnen, welche bei der ausführlichen Beschreibung des Verfahrens zu erwähnen vergessen wurde. Es empfiehlt sich nämlich, zwischen das Zugrohr des Perrot'schen Ofens und den Hals des Dichtebestimmungsgefässes ein Brett zur Abhaltung der von dem Zugrohr ausgesandten strahlenden Wärme einzuschalten. Wird dies unterlassen, so erwärmt sich der Hals des Apparates langsam ziemlich stark, was zwar ohne endgültigen Nachtheil ist, aber die Unbequemlichkeit mit sich bringt, dass es bedeutend länger dauert, ehe keine Gasblasen mehr aus dem Gasentbindungsrohr entweichen, und also der eigentliche Versuch beginnen, resp. das Einwerfen der Substanz erfolgen kann.

Kupferchlorür.

Wir theilten kürzlich eine Dichtebestimmung des Kupferchlorürdampfes mit, welche die für die Formel Cu_2Cl_2 passende Zahl 7.05 ergab. In Folge dieser Publication wurden wir durch eine Zuschrift seitens eines hervorragenden Chemikers erfreut, welcher gewisse theoretische Bedenken gegen die Formel Cu_2Cl_2 geltend machte und dieselbe, auf nur eine Dichtebestimmung hin, nicht adoptiren zu dürfen glaubte. Wir haben diesen Anlass gern benutzt, um eine zweite Bestimmung auszuführen, welche ergab:

S = 0.0882 g, B = 717.8 mm, t = 24° C., V = 11.7 cc.

	Gefunden	Berechnet für Cu_2Cl_2
Dampfdichte	6.93	6.84.

Wir glauben hierdurch die Formel Cu_2Cl_2, soweit dies uns gegenwärtig möglich ist, bewiesen zu haben. Freilich, dem Einwande, dass möglicherweise die Dichte bei noch grösseren Hitzegraden eine andere sein könne, vermögen wir im Augenblicke nicht zu begegnen, da ein genügend grosser Feuerraum mit constanter, noch höherer Temperatur uns zur Zeit nicht zur Verfügung steht. Immerhin werden wir einen solchen herzustellen suchen, und einige vorläufige Beobachtungen lassen uns hoffen, dass wir unsere Dichte-

bestimmung bis nahe zum Schmelzpunkte des Stabeisens werden ausdehnen können. Für den Augenblick müssen wir uns mit der bisher von uns angewandten Temperaturhöhe von ca. 1560° C. begnügen, welche wohl immerhin schon als eine beträchtliche bezeichnet werden kann, zumal wenn man bedenkt, dass sie um ca. 120° höher liegt als diejenige, bei welcher Deville und Troost die Dampfdichte des Tellurs bestimmten (1439° C.) und welche bisher der höchste, bei einer Dampfdichtebestimmung angewandte Wärmegrad war.

Bromcadmium.

Nachdem wir kürzlich die Dampfdichte des Chlorzinks bestimmt hatten, erschien es uns von Interesse, den Versuch mit einer Cadmiumverbindung anzustellen; denn man kennt bislang nur die Dampfdichte des Cadmiums selbst, aber die keiner seiner Verbindungen — ein Cadmiumäthyl hat bekanntlich, trotz der Versuche von Schüler[1]), Sonnenschein[2]) und Wanklyn[3]) niemals isolirt werden können. Unter den Halogenverbindungen des Cadmiums wählten wir für den Versuch das Bromür, weil es niedriger siedet, als die Chlorverbindung, während das (noch flüchtigere) Jodür bei der Destillation im Stickgase eine kleine Menge Joddampf entwickelt.

Das für den Versuch dienende, schön krystallisirte Bromür ergab bei der Analyse 58.76 pCt. (statt 58.82 pCt.) Brom.

Da Bromcadmium schon bei Rothglut siedet, so führten wir zunächst einige Dichtebestimmungen im lehmbeschlagenen Kaliglasgefäss bei gegen 800° C. aus, welche indessen zu hohe und unter sich nicht stimmenden Zahlen gaben (23.60, 18.89, 13.05), ein Beweis, dass die Temperatur zur wirklichen Vergasung der Substanz zu niedrig war. Auch fanden wir die Glaswände merklich angegriffen. Oberhalb 900° dagegen erhielten wir (im Porcellangefässe operirend) übereinstimmende Zahlen:

1) (bei ca. 923° C.). Appoximative Temperaturbestimmungen:

I. Platinblock = p = 88.25 g, Kupfercalorimeter = c = 59.5 g.
Calorimeterwasser = w = 267.5 g.
Anfangstemperatur des Calorimeterwassers = t = 17.35° C.
Endtemperatur = t_1 = 28.10° C.; Temperatur = 920.6° C.

II. p = 88.25 g, c = 59.5 g, w = 273.0 g.
t = 17.35° C., t' = 27.95° C.; Temperatur = 925.7° C.

Dampfdichtebestimmung:

S = 0.2668 g, B = 720.3 mm, t = 18° C., V = 25.7 ccm.

2) (bei ca. 914° C.). Appoximative Temperaturbestimmungen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 55.
[2]) Journal pr. Ch. 67, 169.
[3]) J. B. 1856, 558.

I. $p = 88.25\,g$, $c = 59.5\,g$, $w = 262.0\,g$, $t = 19.55^0$, $t' = 30.45^0$;
Temperatur = 917.3^0 C.

II. $p = 88.25\,g$, $c = 59.5\,g$, $w = 269.0\,g$, $t = 19.60^0$, $t' = 30.15^0$;
Temperatur = 911.0^0 C.

Dampfdichtebestimmung:

$S = 0.1357$, $B = 721.8$, $t = 20^0$ C., $V = 13.1$ ccm.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Dichte des Bromcadmiumdampfes ein für die Formel $CdBr_2$ gut stimmender Werth:

	Gefunden bei ca. 928^0	Gefunden bei ca. 914^0	Berechnet für $CdBr_2$
Dampfdichte	9.22	9.28	9.40.

In Fortsetzung unserer Versuche hoffen wir u. a. auch die gegen wärtig schwebende Frage nach dem Atomgewicht des Berylliums durch die Bestimmung der Dampfdichte des Chlorberylliums entscheiden zu können.

Zürich, 6. Juni 1879.

314. L. Medicus u. E. Schwab: Quantitative Bestimmung von Stärkemehl in Würsten.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Sehr gebräuchlich ist bekanntlich die Versetzung beziehungsweise Verfälschung von Würsten (besonders von Bratwürsten) mit Stärkemehl als „Bindemittel". Bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen ist nun der qualitative Nachweis der Stärke sehr leicht. Es genügt, feine Scheibchen der Wurst mit verdünnter Jodlösung zu betupfen und mit einer Loupe zu beobachten, ob Blaufärbung eines mehr oder minder grossen Theiles der Schnittfläche eintritt. Man dürfte dabei sehr wohl im Stande sein, die geringen Reactionen, die vom Stärkegehalt des Pfeffers herrühren, von der bei Verfälschungen gewöhnlich über einen ziemlich beträchtlichen Theil der Wurstscheibe sich erstreckenden Blaufärbung zu unterscheiden. Doch kann es unter Umständen von Interesse sein, quantitativ die Stärkemenge zu bestimmen, die der Wurstmasse zugesetzt wurde, und in dieser Richtung haben wir eine Reihe von Versuchen angestellt, die uns zu folgenden Resultaten führten.

Versucht man die Stärke der Wurstmasse etwa durch Auskochen mit Wasser zu entziehen, so gehen mit der Stärke andere Substanzen aus der Wurst in die Lösung über. Verwandelt man nun die Stärke durch Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Traubenzucker, so erhält man, wohl in Folge der Bildung von Amidosäuren etc., Lösungen, in denen beim Titriren mit Fehling'scher Lösung keine Endreaction zu erhalten ist. Noch in stärkerem Maasse ist dies natürlich der Fall, wenn man die stärkemehlhaltige Wurstmasse direct

mit verdünnter Säure digerirt, um so mit der Extraction gleichzeitig die Inversion zu bewirken.

Dagegen erhält man günstige Resultate, sobald man die stärkehaltige Wurstmasse mit Diastaselösung behandelt. Die Stärke, die vorher zu verkleistern ist, wird dann bekanntlich in ein lösliches Gemenge von Maltose und Dextrinen (neben etwas Traubenzucker?) übergeführt. Invertirt man die so erhaltene Lösung mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Traubenzucker, deren Titrirung nun keine weiteren Schwierigkeiten bietet. So erhielten wir beispielsweise folgendes Resultat.

Zur Herstellung der Diastaselösung wurden 5 g Malz zerstossen und mit 5 ccm Wasser $1\frac{1}{2}$ Stunden lang bei 30—40° digerirt. Von dem filtrirten Malzaufguss wurden 15 ccm zugesetzt zu einem Gemenge von ca. 20 g einer stärkemehlfreien Wurstmasse und 0.5 g Amylum, das vorher verkleistert war. Das ganze Gemenge wurde auf 100 ccm verdünnt und ca. 2 Stunden auf 40—50° erwärmt; es blieb dann noch ca. 18 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Masse wurde nun aufs Filter gegeben und gut ausgewaschen, das Filtrat zunächst kurze Zeit zum Kochen erhitzt und von dem entstandenen Eiweissgerinsel abfiltrirt. Nun wurde durch Erwärmen mit etwas Salzsäure die Inversion der Maltose und der Dextrine in Traubenzucker bewirkt und die erhaltene Lösung mit Fehling'scher Lösung titrirt. In ganz analoger Weise waren 15 ccm des Malzaufgusses behandelt worden, um die daraus resultirende Menge Traubenzucker bestimmen und in Abzug bringen zu können. Es wurden an Stelle von 0.5 g Amylum 0.47 g Traubenzucker erhalten; diese entsprechen $\frac{0.47 \cdot 9}{10}$, d. h. 0.423 g oder 84.6 pCt. der zugesetzten Stärke, was immerhin ein befriedigendes Resultat zu nennen ist.

Es dürfte noch eingewendet werden, dass im Ernstfalle der Stärkegehalt der Pfefferkörner in den Würsten nicht zu vernachlässigen sei. Es geht wohl die Stärke aus den Pfefferkörnern nur schwieriger in Lösung, und tritt auch bei wirklichen Verfälschungen der Stärkegehalt der Pfefferkörner gegen die Menge der zugesetzten Stärke völlig in den Hintergrund, doch könnte man, um ganz sicher zu gehen, 1 pCt. von Gewicht der Wurstmasse als „Stärke aus dem Pfeffer“ in Abzug bringen. Diese Zahl ist sicher etwas hoch gegriffen, doch wird man bei Verfälschungen wohl immer auf so hohe Procentgehalte an Stärke stossen, dass die Vernachlässigung von Theilen eines Procentes nicht mehr in Betracht kommt.

315. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp: Berichtigung.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Es sei uns erlaubt, an dieser Stelle einen Druckfehler zu berichtigen, der sich in unsere Notiz über die Oxydationen des Chinins vermittelst Kaliumpermanganat[1]) eingeschlichen und Skraup in seiner Arbeit über die Oxydationsprodukte des Chinins[2]) zu unrichtigen Folgerungen veranlasst hat. Wir haben nicht 8.5—9.5 g Kaliumpermanganat auf 16 g getrocknetes, schwefelsaures Chinin, sondern auf ein Gramm des getrockneten Salzes verwandt. Dadurch erklärt es sich, dass bei unseren Versuchen eine viel weiter gehende Spaltung des Alkaloids stattfand, als bei denen von Skraup.

Wir heben noch hervor, dass wir nicht, wie dieser Chemiker angiebt: „Pyridindicarbonsäure", oder wie Koenigs[3]) sagt: „verschiedene Carbonsäuren des Pyridins" bei der Oxydation der Chinaalkaloide erhalten haben, sondern bislang nur Pyridintricarbonsäure zu isoliren vermochten. Durch Erhitzen am zweckmässigsten auf 185—190° kann diese Säure aber leicht in Dicarbopyridinsäure übergeführt werden, welche ihrerseits sich beim Schmelzen weiter zersetzt und neben anderen Produkten eine Säure liefert, welche der Analyse zufolge als Monocarbopyridinsäure aufzufassen ist.

Auch Ramsay und Dobbie[4]) haben jetzt constatirt, dass die von ihnen bei der Oxydation der Chinaalkaloide enthaltene Säure nicht, wie sie früher annahmen, eine Di- sondern eine Tricarbonsäure des Pyridins ist, und zwar dieselbe, welche wir erhielten.

Zum Schluss bemerken wir, dass es nicht in unserer Absicht lag, Herrn Skraup's Verdienste zu schmälern, als wir in unserer letzten Notiz[5]) nicht erwähnten, dass dieser auf die Beziehung zwischen Chinolin und Pyridin schon aufmerksam gemacht hat. Bei einer in Anbetracht des vorhandenen Materials so auf der Hand liegenden Folgerung glaubten wir aber dieser Pflicht enthoben zu sein.

---

316. C. Liebermann und J. Dehnst: Ueber die Constitution des Anthrarufins und des Oxyanthrarufins.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Der von dem Einen von uns aufgefundene neue Weg[6]) zur Darstellung des Anthrarufins und Chrysazins legte den Wunsch nahe, diese beiden wenig bekannten Verbindungen etwas genauer zu er-

[1]) Diese Berichte XII, 158.
[2]) Ebendaselbst XII, 1104.
[3]) Ebendaselbst XII, 983.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1879, 189—196.
[5]) Diese Berichte XII, 747.
[6]) Ebendaselbst XI, 1610.

forschen, und namentlich auch festzustellen, ob das Oxydationsprodukt aus der Kalischmelze des Anthrarufins, welches Schunck und Römer als ein neues Isomeres des Purpurins ansahen und Oxyanthrarufin nannten, nicht etwa mit dem Oxychrysazin identisch sei, mit dem es die grösste Aehnlichkeit zeigt.

Für die Darstellung des Anthrarufins und Chrysazins bedienten wir uns diesmal eines gegenüber ihrer Darstellung aus den Oxyanthracenen sehr abgekürzten Verfahren.

Wir oxydirten nämlich zuerst die zum Anthrarufin resp. Chrysazin führenden Anthracendisulfosäuren (α und β) zu Anthrachinondisulfosäuren und verschmolzen diese unmittelbar zu Anthrarufin oder Chrysazin. Der Uebergang der Anthracensulfosäuren in Anthrachinonsulfosäuren erfolgt sehr glatt, wenn man die Natronsalze der ersteren einfach einige Zeit mit roher Salpetersäure kocht[1]). Nach dem Erkalten ist fast die Gesammtmenge der in Salpetersäure schwerlöslichen Natronsalze der resp. Anthrachinonsulfosäuren ausgeschieden. Nach dem Abfiltriren und Absaugen auf Thonplatten hat man die Salze zur Verjagung der Salpetersäure nur mehrmals mit Wasser abzudampfen oder trocken auf 120° zu erhitzen, um sie bei darauffolgendem Umkrystallisiren aus Wasser rein zu erhalten.

In hohem Grade auffallend und für die auch schon früher hervorgehobene Stärke der Sulfosäuren dieser Gruppe charakteristisch ist der Umstand, dass sich aus der kochenden Salpetersäure die Natronsalze der Sulfosäuren, und zwar die neutralen Salze, abscheiden.

Die beiden aus α- und β-anthracendisulfosaurem Natron entstehenden isomeren anthrachinondisulfosauren Salze zeigen bezüglich des Aussehens und der Löslichkeit ganz dieselben Unterschiede wie die zugehörigen anthracendisulfosauren Salze.

Da bereits zwei Anthrachinondisulfosäuren, die der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure entsprechen, mit α und β benannt sind[2]), so wollen wir die zum Chrysazin gehörige Anthrachinondisulfosäure vorläufig mit χ, die zum Anthrarufin gehörige mit ϱ bezeichnen.

χ-anthrachinondisulfosaures Natron,
$C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2 + 4H_2O$.

Schwerlösliche schwefelgelbe Prismen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.98 pCt.	14.87 pCt.,

im entwässerten Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	11.23 pCt.	11.17 pCt.

[1]) Alle von mir untersuchten Anthracensulfosäuren verhalten sich hierin gleich. So gab anthracenmonosulfosaures Natron glatt das Natronsalz der Anthrachinonmonosulfosäure und zwei aus Anthracenmonosulfosäure mit Schwefelsäure erhaltene Disulfosäuren gaben Anthrachinondisulfosäure. L.

[2]) Diese Berichte IX, 682.

ϱ-anthrachinondisulfosaures Natron,
$C_{14}H_6O_2(SO_3Na)_2 + 5H_2O$.

Leichte lösliche, schwach ledergelbe Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	18.60 pCt.	17.93 pCt.,

im entwässerten Salz

	Gefunden	Berechnet
Na	11.00 pCt.	11.17 pCt.

Beim Verschmelzen der χ- und ϱ-Sulfosäuren mit dem 6 fachen Gewicht Kalihydrat werden zuerst Chrysazin und Anthrarufin in normaler Menge gebildet. Erhitzt man stärker, so nehmen die Schmelzen alsbald eine indigblaue Farbe an, und eine mit Wasser zusammengebrachte Probe geht nicht mehr mit rother, sondern blauer Farbe in Lösung, zum Zeichen, dass sich Oxychrysazin und Oxyanthrarufin gebildet hat. Die Temperatur bei der diese Verbindungen entstehen, liegt sehr hoch. Um eine nicht allzuschlechte Ausbeute zu erhalten, ist es nöthig, den erforderlichen Temperaturgrad schnell zu erreichen, da sonst die weiter unten besprochenen Reactionen vorwiegen. Auch bei sorgfältigstem Arbeiten bleibt aber die Ausbeute an den Trioxyanthrachinonen sehr mässig.

Oxychrysazin, $C_{14}H_8O_5$ (aus χ-Sulfosäure). Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es sehr kleine, rö Nädelchen. Es sublimirt auch in rothen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	65.54	65.63 pCt.
H	3.32	3.13 - .

Zur weiteren Identificirung wurde es in die Acetylverbindung rgeführt.

Triacetyloxychrysazin, $C_{14}H_5O_2(OC_2H_3O)_3$. Gelbe Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	62.49	62.82 pCt.
H	3.95	3.65 - .

Die beiden aus der χ- und ϱ-Sulfosäure stammenden Trioxyanthrachinone sind identisch, wenigstens konnten Unterschiede nicht wahrgenommen werden. Sie lösen sich beide etwas in kochendem Wasser; diese Lösungen gaben mit Barytwasser einen blauen, mit Bleilösung einen blauvioletten, mit Thonerdeacetat einen violettrothen Niederschlag. Die Alkalilösung des Oxyanthrarufins wurde früher von Schunck und Römer als indigblau, dagegen von Liebermann und Boeck „eher als purpurn" bezeichnet. Die Farbe des Oxychrysazins in Alkali nannten Liebermann und Giesel violett, die Farbe der Schmelze stahlblau. Es war uns leicht festzustellen, dass diese Verschiedenheit der Färbungen allerdings, aber für beide Substanzen in gleicher Weise vorhanden und nur von der Menge des Alkalis bedingt ist.

Verwendet man stark verdünntes Alkali, so erhält man eine blau- bis fast rothviolette Lösung, setzt man dann noch einige Tropfen starkes Kali hinzu, so wird die Farbe rein kornblumenblau. Der Unterschied rührt offenbar von verschieden basischen Salzen (es sind hier 3 Hydroxyle vorhanden) her, wobei aber bemerkt sein mag, dass auch schon bei Eintritt der violetten Farbe genug Alkali zur Sättigung aller 3 Hydroxyle vorhanden ist, diese aber wegen des ungenügenden Concentrationsgrades des Alkalis nicht zu Stande kommt. Farbendifferenzen analoger Art [1]) findet man auch beim Alizarin, Chinizarin und vielen anderen nicht der Anthrachinongruppe angehörigen, mehrbasischen Farbstoffen. Viele scheinbare Widersprüche in den Angaben über Farbenreactionen sind auf dieses Verhalten zurückzuführen. Nirgends aber treten die Unterschiede so scharf hervor, wie beim Oxychrysazin. [2]) Man glaubt hier in den Lösungen mit mehr oder weniger Alkali zwei ganz verschiedene Farbstoffe vor sich zu haben, und da auch das Spectrum mit der Färbung vollständig abändert, so kann dieses Verhalten zur Erkennung des Oxychrysazins benutzt werden.

Bei den mit einem grösseren Spectralapparat (für welchen D bei 50, C bei 35, B bei 28, Ca_α bei 42, Ca_β bei 61 lag) vorgenommenen Messungen gaben Oxyanthrarufin und Oxychrysazin genau dieselben [illegible]sungen, und zwar zeigten die violetten Lösungen mit den Alizarin-geho[illegible] nahezu zusammenfallende, nicht ganz scharf begrenzte Streifen a[illegible] Ums[illegible] Linie, die bei concentrirten Lösungen nur das Stück zwischen [illegible] Su[illegible]ei liessen; die blauen Lösungen aber zeigten eine erste Verdunke[illegible] beiders 25, einen Hauptstreifen bei 30—35 und verwaschene Streifen bei 40—47 und 50—56.

Weil Oxyanthrarufin und Oxychrysazin identisch sind, so muss diese Trioxyverbindung sowohl die Hydroxylstellungen des Chrysazins als auch die des Anthrarufins enthalten.

Bei dem Versuche, die Ausbeute an Trioxyanthrachinonen durch Verlängerung der Schmelzperiode zu steigern, hatten wir das Auftreten von Oxybenzoësäuren in der Schmelze bemerkt. Da die Verfolgung dieser Reaction möglicherweise einige neue Aufschlüsse über die Constitution der einzelnen Oxyanthrachinone geben konnte, so suchten wir die Bedingungen für dieselbe etwas genauer festzustellen. Es ergab sich, dass die Spaltung in Oxysäuren namentlich dann eintrat, wenn man die Schmelze lange Zeit bei einem etwas unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins liegenden Wärmegrade hält. Man erhält auch so noch Oxychrysazin, aber eine nicht unbeträchtliche Menge (bis 20 pCt.) der Sulfosäuren an Oxybenzoësäuren. Die ge-

[1]) S. a. Graebe's Beobachtungen über alizarinsulfosaure Salze. Diese Berichte XII, 578.

[2]) Mit diesem Namen werden wir auch das Oxyanthrarufin künftig bezeichnen.

wonnenen Resultate waren für χ- und ρ-Anthrachinondisulfosäure genau gleiche.

Aus der in Wasser gelösten Schmelze wurden zuerst die Farbstoffe mit Salzsäure gefällt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf destillirt.

Dabei geht Salicylsäure über.[1])

Durch Aether aus dem Destillat ausgeschüttelt, erweist sie sich nach dem Umsublimiren als vollkommen rein. Schmelzpunkt, Eisenchloridreaktion, Löslichkeit in Chloroform, Sublimationsart stimmen genau mit den vorhandenen Angaben überein.

Die Analyse einer solchen aus χ-Anthrachinondisulfosäure erhaltenen Salicylsäure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60.39 pCt.	60.87 pCt.
H	4.57 -	4.35 -

Eine Analyse der aus der ρ-Anthrachinondisulfosäure erhaltenen Salicylsäure erschien bei völliger Uebereinstimmung aller Eigenschaften unnöthig.

In dem Wasser des Destillationskolbens befindet sich eine zweite Säure, welche, durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Letzteren gewonnen, von den letzten Spuren Salicylsäure durch Chloroform befreit wird. Sie wurde alsdann durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Auch sie ergab bei der Analyse die Zahlen für Oxybenzoësäure.

Die folgende Analyse bezieht sich auf die aus der χ-Sulfosäure erhaltene Oxybenzoësäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60.71 pCt.	60.87 pCt.
H	4.66 -	4.35 -

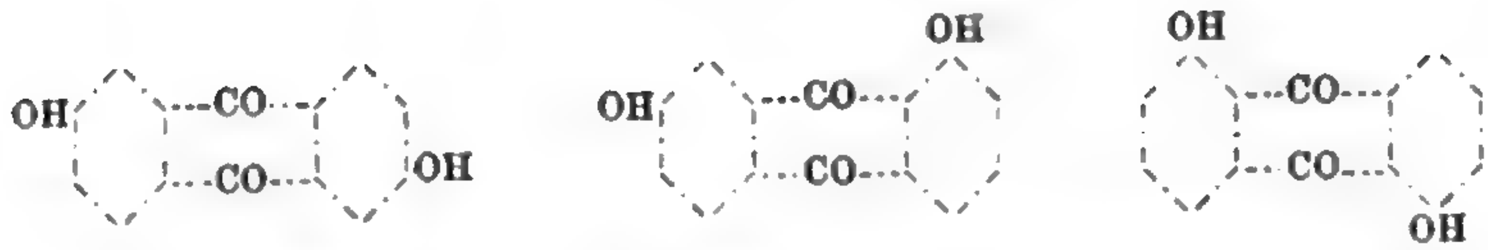
Die Eigenschaften der Säure zeigen, dass sie Metaoxybenzoësäure ist. Sie giebt mit Eisenchlorid keine violette Reaktion oder Fällung, mit Barytwasser gekocht keinen Niederschlag. Sie schmilzt bei 199—200°. Ihr Aethyläther schmolz bei 72°.

Die Metaoxybenzoësäure aus der ρ-Sulfosäure wurde in den Aethyläther verwandelt. Derselbe krystallisirte den vorhandenen Angaben entsprechend in weissen Blättchen, die bei 72° schmolzen. Bei der Analyse derselben wurde erhalten:

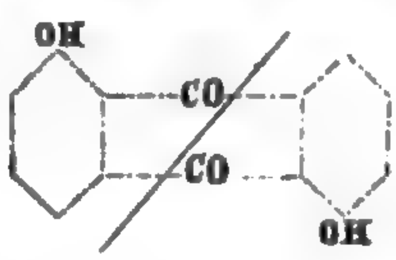
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5(C_2H_5)O_3$
C	65.00 pCt.	65.06 pCt.
H	6.06 -	6.02 -

[1]) Salicylsäure lässt sich durch Wasserdämpfe fast vollständig von Metaoxybenzoësäure trennen.

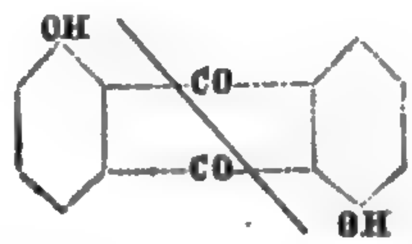
I II III



Von diesem kann die Formel I Salicylsäure überhaupt nicht, Formel II Salicylsäure nur neben Paraoxybenzoësäure liefern. Metaoxybenzoësäure und Salicylsäure allein ohne Paroxybenzoësäure, kann nur nach Formel III entstehen, indem die so constituirte Verbindung nach den beiden Spaltungsrichtungen:



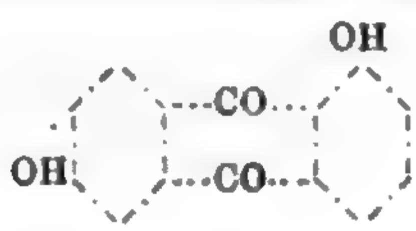
und



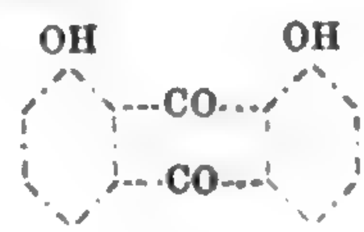
zerfällt [1]).

Dem Anthrarufin kommt also die letztere Formel zu.

Für das Chrysazin bleiben in Folge seines gleichen Zerfalls von den möglichen sechs isomeren Formeln der in beiden Kernen hydroxylirten Bioxyanthrachinone nur die beiden Formeln:



und



brig.

Auch andere Oxyanthrachinone zerfallen in der Ka[illegible]lze [illegible]licher Weise. Bei der Anthrachinonmonosulfosäure wurde con[illegible]rt, dass dieselbe sich der Hauptmenge nach erst nach dem Uebergang [illegible] lizarin bei starker Ueberschmelzung und theilweiser Verkohlung des [illegible]zteren spaltet. Als Zerfallsprodukt wurde beim Abdestilliren der an[illegible]säuerten Lösung eine grosse Menge Benzoësäure erhalten. Dieselbe [illegible]ar frei von Salicylsäure, welche also auch nicht entstanden war. Aus dem wässerigen Rückstand wurde eine andere Säure mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Verdunsten des Letzteren wurde sie mit Wasser aufgenommen und, da wir qualitativ die Anwesenheit von Protocatechusäure festgestellt hatten, diese durch essigsaures Blei gefällt. Aus dem Bleiniederschlag wurde die Protocatechusäure in bekannter Weise rein dargestellt. Beim Trocknen auf 100° verlor diese Säure 10.56 pCt. Wasser; 1 Molekül Wasser erfordert 10.47 pCt. Wasser.

---

[1]) Es ist vielleicht nicht unnütz hier hervorzuheben, wie ein aus Metaoxybenzoësäure synthetisch dargestellter Körper durch eine der Synthese genau entgegengesetzt verlaufende Spaltung, auch ohne Umlagerung, statt Metaoxybenzoësäure Salicylsäure erzeugen kann.

Sättigt man eine concentrirte Lösung von neutralem Kaliumchromat (K_2CrO_4) mit einer solchen von Eisenchlorid (Fe_2Cl_6) so lange noch ein Niederschlag entsteht, und löst man den letzteren durch Hinzufügen der nöthigen Menge Salzsäure wieder auf, so erhält man eine tief dunkelrothe Lösung, aus welcher nach mehreren Tagen das Salz von obiger Zusammensetzung sich auszuscheiden beginnt.

Diese Ausscheidung erscheint zu Anfang in Form rothgelber, dichter Krusten am Boden des Gefässes, späterhin entstehen besser ausgebildete, dunkelrothe, blättrige Formen von deutlich krystallinischer Structur, immerhin geht die Abscheidung sehr langsam vor sich.

Die so erhaltene, krystallinische Verbindung lässt sich bei schnellem Abwaschen mit kaltem Wasser ohne Zersetzung von anhaftender Mutterlauge befreien. Längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung, färbt sich letzteres gelb unter Zurücklassung eines immer dunkler werdenden, braunen Pulvers. Ohne Zersetzung[1]) lässt es sich leicht mit Alkohol reinigen und nach Verdrängung desselben durch Aether zeigt das Salz, getrocknet, die der Chromsäure eigene, dunkelrothe Farbe mit bläulichem Reflex. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt löst sich das Salz unter Chlorentwicklung mit brauner Farbe (Chromat).

Ich theile von verschiedenen Versuchen, die hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung, sowie zur Feststellung der Verbindungsform der einzelnen Bestandtheile angestellt wurden, folgende mit:

1) Die bei 110° getrocknete Verbindung gab bei höherer Temperatur unter Schmelzen eine beträchtliche Menge Wasser ab. Direct bestimmt I. 10.114 und II. 10.209 pCt.

2) Der geschmolzene Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen, krystallinischen Masse, die sich theilweise mit gelber Farbe bereits in kaltem Wasser löst und die beim Glühen, ohne weitere Gewichtsabnahme zu erleiden, schmilzt. Bestimmt wurde:

	Gesammtglührückstand	Gesammtglühverlust
I.	83.448 pCt.	16.772
	43.010 pCt. unlöslicher,	
	40.438 pCt. löslicher Substanz darin	
	K_2O = 11.689 pCt.; CrO_3 = 29.12 pCt. gef.	
II.	83.151	16.849.

3) Die Verbindung entwickelt ausser Wasserdampf noch Sauerstoff beim Glühen. Zwei Bestimmungen wurden so ausgeführt, dass die Substanz im reinen Kohlensäurestrom geglüht, der entwickelte Sauerstoff aufgefangen, von Kohlensäure befreit und aus dem Volumen unter Abzug der Wasserdampftension das Gewicht berechnet wurde.

I.	II.	
6.45	6.49	Gewichtsprocent.

[1]) Ueber sechs Wochen unter 90 procentigem Alkohol aufbewahrt, zeigte das Salz nach dieser Zeit keine Veränderung.

4) Mit Ammoniak lässt sich die Verbindung glatt derart zersetzen, dass unter Abscheidung von reinem Eisenoxyd alles übrige in die wässerige Lösung übergeht. Aus dieser wurde das Chrom, nach Reduction der Chromsäure, als Oxyd gefällt und das Kalium im Filtrat als Chlorid bestimmt.

Erhalten wurden:

	I.	II.
Fe_2O	22.018	21.990
K_2O	11.594	12.667
CrO	55.51	55.09 .

Auf die Zersetzung mit Wasser, die auch unter Abscheidung eines braunen Pulvers, (besonders schnell beim Kochen) vor sich geht, komme ich an anderer Stelle specieller zu sprechen.

In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung gebe ich eine Uebersicht der schon erwähnten Resultate in Verbindung mit einigen, zum Theil indirect bestimmten Daten, welche mir für die Bestimmung obiger Formel von Wichtigkeit schienen.

Versuch	K_2O	Fe_2O_3	CrO_3	Glühverlust		Glührückstand	
				O	H_2O	unlöslich	löslich
1.					I. 10.114 II. 10.209		
2.	11.689 im lösl. Theil d. Rückstandes		29.12 im lösl. Theil d. Rückstandes	I. 16.772* II. 16.849*		I. 83.448 43.010 II. 83.151	40.438*
3.				I. 6.45 II. 6.49	10 232* 10.090*	I. 83.418 II. 83.420	
4.	I. 11.594 II. 12.667	22.018 21.990	55.51 55.09	Die mit einem Stern bezeichneten Zahlen sind indirect bestimmt.			

Die Formel $K_2O, CrO_3 . Fe_2O_3 . (CrO_3)_3, 4H_2O$ verlangt:

K_2O . . .	= 94	12.912 pCt.	
Fe_2O_3 . .	= 160	21.978	-
$4CrO_3$ . .	= 402	55.219	-
$4H_2O$ . .	= 72	9.890	- .

Demnach zersetzt sich die Verbindung beim Erhitzen derart, dass zuerst das Wasser fortgeht, hierauf ein Theil der an Eisen gebundenen Chromsäure an das Kaliumchromat tritt und damit Parachromat bildet, während die restirende Chromsäure in Oxyd übergeht unter Entwickelung von Sauerstoff.

($2CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3$). Die Zersetzungsgleichung würde demnach lauten:

$$K_2O, CrO_3 . Fe_2O_3, (CrO_3)_3 + 4H_2O = K_2O(CrO_3)_2 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 4H_2O + O_3,$$

hiernach würde sich berechnen:

Glührückstand ($K_2Cr_2O_7 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3$) = 618 = 83.51 pCt.,
davon unlöslich ($Fe_2O_3 + Cr_2O_3$) = 313 42.99 pCt.,
Glühverlust ($4H_2O + O_3$) = 120 16.49 pCt.,
entwickelter Sauerstoff (3O) = 48 6.59.

Die Zahlen der Versuchsresultate stimmen hiermit verhältnissmässig gut überein.

Trotzdem liesse sich noch eine andere Formel für das Salz aufstellen, ohne dass dadurch das Zersetzungsresultat ein anderes wäre, wenn man nämlich annehmen wollte, dass das Parachromat des Glührückstandes schon als solches in der Verbindung enthalten sei, die Formel würde dann lauten:

$$K_2Cr_2O_7, Fe_2 \begin{cases} CrO_4 \\ CrO_4 \\ (OH)_2 \end{cases} + 3H_2O.$$

Ich halte es jedoch für unwahrscheinlich, dass ein basisches Eisenchromat sich dann in der salzsauren Lösung hat bilden können. Experimentell liesse sich diese Frage zum Theil dadurch entscheiden, wenn es gelänge, aus einem innigen Gemisch von neutralem Kaliumchromat und neutralem Eisenchromat ($Fe_2(CrO_4)_3$ nach dem Glühen ein Parachromat ($K_2Cr_2O_7$) ausziehen zu können. Ein neutrales Eisenchlorid habe ich aber bis jetzt nicht isolirt erhalten können.

In Bezug auf das neue Doppelsalz habe ich hier noch anzuführen, dass dasselbe bis auf den Wassergehalt einem Chromsäurealaun entspricht, dass ich jedoch nach verschiedenen Erfahrungen über die Zersetzbarkeit der Chromsäureverbindungen mit schweren Metallen durch Wasser, an der Herstellung wirklicher Alaune nach der allgemeinen Formel

$$MCrO_4, M_2(CrO_4)_3 + 24H_2O$$

vorläufig zweifeln muss.

Leiden, Universitätslaboratorium.

---

322. H. Aschenbrandt: Ueber Paradiäthylbenzol aus Paradibrombenzol.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium von Paul Jannasch.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im Anschluss an frühere Arbeiten von P. Jannasch über die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe, des krystallisirten Xylols aus Parabromtoluol und Paradibrombenzol, des Orthoxylols aus Orthobromtoluol, des Paraäthyltoluols, des Trimethylbenzols (Pseudocumols) aus krystallisirtem Bromxylol[1]) und anderer, hat Hr. Aschen-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 171, 79; diese Berichte X, 1354; Ann. Chem. Pharm. 170, 117; diese Berichte VII, 1513; Ann. Chem. Pharm. 176, 283.

brandt auf Veranlassung und unter Leitung des Referenten reines Paradiäthylbenzol aus Paradibrombenzol, Jodäthyl und Natrium dargestellt.

Hr. Aschenbrandt untersuchte ausführlicher die Monosulfosäure dieses Kohlenwasserstoffes, sowie die aus dessen Oxydationsprodukt mit verdünnter Salpetersäure, der Aethylbenzoësäure, durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure entstehende Mononitroparaäthylbenzoësäure. — Der durch sorgfältige Fractionirung gereinigte Kohlenwasserstoff bildet eine stark lichtbrechende, in Kältemischungen nicht krystallisirende, constant bei 181—182° siedende Flüssigkeit von cymolartigem, angenehmen Geruch. —

1) Paradiäthylbenzolmonosulfosäure. Die freie Paradiäthylbenzolsulfosäure, isolirt aus der wässerigen Lösung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoffgas, ist eine dickliche, sich allmälig schwach bräunende, auch in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit; alle Versuche, dieselbe zum Krystallisiren zu bringen, erwiesen sich als vergeblich; dagegen zeigten die sämmtlichen von Aschenbrandt daraus dargestellten Salze (vom Ka, Na, Ammonium, Ba, Sr, Ca, Mg, Co, Ni, Cu, Pb und Ag) durchgehends ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; sie krystallisiren entweder in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, oder in derberen, klaren Tafelkrystallen; das Strontiumsalz bildet bei langsamer Krystallisation grosse, monokline Krystalle.

2) Mononitroparaäthylbenzoësäure. Die Aethylbenzoësäure nitrirt sich sehr leicht durch einfaches Eintragen in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure und mehrstündiges Stehenlassen der erhaltenen Lösung. Die Lösung wird darauf in Wasser gegossen, die herausgefallene Nitrosäure auf einem Filter gesammelt, kalt ausgewaschen und in kochendem Wasser aufgelöst; sie krystallisirt daraus beim Erkalten der Flüssigkeit in sehr langen, feinen, sofort constant bei 155—156° schmelzenden Nadeln. Die Entstehung einer isomeren Mononitroäthylparabenzoësäure resp. einer dinitrirten Säure wurde nicht beobachtet; die geringen Mengen der noch in den wässerigen Mutterlaugen verbliebenen Säure zeigte einen nur um einige Grade niederen Schmelzpunkt, im Uebrigen aber dasselbe Verhalten. — Die Nitroäthylparabenzoësäure entsteht auch als Nebenprodukt in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Gewinnung der Paraäthylbenzoësäure aus Paradiäthylbenzol und verdünnter Salpetersäure. Eine gleichzeitig hierbei auftretende, noch höher als die Mononitrosäure schmelzende, in schönen Nadeln krystallisirende Säure scheint Dinitroparaäthylbenzoësäure zu sein. — Die Mononitroparaäthylbenzoësäure ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, bedeutend leichter aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten in langen, feinen, bei 156° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt, welche sich am Licht gelblich färben; Alkohol löst

die Säure sehr leicht, bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt dieselbe in kleinen, glänzenden Nädelchen heraus; löst man jetzt durch Erwärmen den erhaltenen Niederschlag wieder auf, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit die Säure in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln heraus; aus Aether krystallisirt die Säure ebenfalls in Nadeln; aus der alkoholischen Lösung setzen sich compactere, prismatische Krystalle ab; auch Benzol und Chloroform lösen die Säure leicht, sie krystallisirt daraus in concentrisch an einander gelagerten Prismengruppen. — Paranitroäthylbenzoësaures Barium, $(C_9H_8O_4N_2)Ba, 4H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich zu nadelartigen Krystallbüscheln aneinanderreihen; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich. — Das Calciumsalz, welches zwei Aequivalente Krystallwasser enthält und etwa dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Bariumsalz zeigt, bildet breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln. — Das Strontiumsalz krystallisirt mit vier Aequivalenten Wasser in perlmutterglänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättern; es ist ebenfalls in Wasser nicht sehr leicht löslich. — Das Natriumsalz,

$$C_6H_3 . NO_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 \\ COONa \end{matrix} \right. , 2H_2O,$$

krystallisirt in schönen, grossen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern. — Volumetrische Stickstoffbestimmung der freien Nitroäthylbenzoësäure: 0.2416 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 7° C. und 750 mm Barometerstand, entsprechend = 0.0185535 g N = 7.68 pCt.; der Formel entsprechen = 7.18 pCt.

Ein synthetisches Diäthylbenzol ist schon früher von Fittig und König beschrieben worden[1]); dasselbe musste aber mindestens zur Hälfte aus Orthodiäthylbenzol bestehen, da es vom Monobromäthylbenzol aus (aus Aethylbenzol und Brom) dargestellt wurde[2]). Die von Fittig und König über die Monosulfosäure ihres Kohlenwasserstoffs und einige Salze derselben gemachten Angaben stimmen daher auch nicht mit den von Aschenbrandt erzielten Resultaten überein[3]); nur die in kaltem Wasser wenig lösliche Paraäthylbenzoësäure, sowie deren viel schwerer als die der Orthoäthylbenzoësäure löslichen Salze konnten Fittig und König leicht rein aus ihren Gemischen durch Krystallisation abscheiden, und sind wir rücksichtlich dieses letzteren Derivates in der Lage, die vollkommene Uebereinstimmung unserer Beobachtungen mit den früheren Ergebnissen zu bestätigen. — Unsere oben beschriebene Darstellungsmethode des Paradiäthylbenzols bietet übrigens zunächst den einzigen Weg dar, zu einem für wissenschaft-

---

1) Ann. Chem. Pharm. 144, 285.

2) cf. Zeitschr. f. Chem. N. F. V, 188 und die eingangs citirten Abhandlungen.

3) Die bereits völlig abgeschlossene, ausführliche Arbeit erscheint in einem der nächsten Hefte der Annalen der Chemie.

liche Untersuchungen reinen Ausgangspräparat zu gelangen, denn das bei der Monobromirung von Aethylbenzol neben beträchtlichen Quantitäten von Orthoverbindung entstehende Parabromäthylbenzol ist nicht analog dem Parabromtoluol, ein krystallisirter Körper, sondern eine beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, und lässt sich also nicht leicht und bequem durch Auskrystallisiren und Absaugen in Kältemischungen, wie das bei den gemischten isomeren Bromtoluolen geschieht, von dem Orthobromäthylbenzol trennen. Wir erhielten das Parabromäthylbenzol einmal in reichlicher Menge als farblose, in Wasser untersinkende, schwere, in einer Kältemischung nicht fest werdende, bei 205° siedende Flüssigkeit von anisartigem Geruch, als wir Paradibrombenzol mit der für die Darstellung des Kohlenwasserstoffes bei Weitem unzureichenden Menge Natrium und Jodäthyl in ätherischer Lösung behandelten.

Göttingen, im Juni 1879.

---

323. Francis R. Japp: Ueber die Einwirkung von organischen Zinkverbindungen auf Chinone.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem Laboratorium des Royal College of Chemistry zu London.]
(Eingegangen am 30. Juni.)

Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenanthrenchinon.

Lässt man fein gepulvertes Phenanthrenchinon nach und nach auf Zinkäthyl einwirken, welches mit so viel Aether, als nöthig ist, um seine Selbstentzündlichkeit zu verhüten, verdünnt wird, so beobachtet man eine von Gasentwickelung begleitete Reaction. Während die orangegelbe Farbe des Chinons verschwindet, bildet sich ein weissliches, sich am Boden des Gefässes ansammelndes Pulver. Man fährt mit dem Zusetzen des Phenanthrenchinons fort, bis nahezu die ganze Menge des vorhandenen Zinkäthyls verbraucht ist, jedoch muss immer noch ein Ueberschuss des letzteren vorhanden sein.

Bei dem ersten in eben beschriebener Weise ausgeführten Versuch wurde das Reactionsprodukt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zersetzt, wobei Ströme von Gas entbunden wurden. Nach dem Entfernen des Zinkhydrats mit Chlorwasserstoffsäure, Auflösen der zurückbleibenden Substanz in heissem Alkohol und Abkühlen dieser Lösung schieden sich grosse, tafelförmige Krystalle aus.

Ich fand jedoch bald, dass diese Krystalle in viel reinerem Zustande gewonnen werden konnten, wenn man das Produkt der Zinkäthylreaction mit einem Ueberschuss von Alkohol kochte und heiss filtrirte. Der Körper wurde so in durchsichtigen, fast farblosen, oft zolllangen, rechtwinkligen Tafeln erhalten, welche manchmal frei lagen

oder aber zu Rosetten gruppirt waren. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol waren sie ausreichend rein genug für die Analyse, und konnte durch weiteres Umkrystallisiren eine leichte, gelbliche Färbung nicht entfernt werden.

Die Krystalle wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, gepulvert und durch kürzeres Liegenlassen an der Luft getrocknet. (Längeres der Luft Aussetzen ist aus später zu erwähnenden Gründen zu vermeiden.) Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$	Gefunden	
C	76.06	76.11	75.99
H	7.04	7.02	6.88.

Die Formel $C_{18}H_{20}O_3$ kann in $C_{16}H_{14}O_2 . C_2H_6O$ aufgelöst werden. Die Substanz $C_{16}H_{14}O_2$ konnte noch nicht in reinem Zustande erhalten werden, da man bisher noch nicht im Stande war, die letzten Spuren Alkohol aus ihr zu vertreiben ohne sie zu zersetzen; hingegen liess sich das Monacetylderivat, $C_{16}H_{12}O_2 . C_2H_3O$, leicht darstellen und analysiren.

Der zur obigen Analyse verwendete, lufttrockene Körper $C_{16}H_{14}O_2 . C_2H_6O$ schmolz bei 77°, begann aber bereits bei 73° zu erweichen. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, nur Wasser macht hiervon eine Ausnahme, indem es nur Spuren aufnimmt. Wird er in fein gepulvertem Zustande einige Tage der Luft ausgesetzt, so nimmt er allmälig eine tief orangegelbe Farbe an und verwandelt sich in eine gummiartige Masse. Im luftleeren Raume findet diese Veränderung jedoch nicht statt.

Acetylverbindung. Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 . C_2H_6O$ wurde einige Stunden lang mit Acetanhydrid gekocht, und später durch Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit der Ueberschuss an Acetanhydrid zersetzt. Beim Stehenlassen scheidet sich der neue Körper aus der Lösung in grossen, gut ausgebildeten, farblosen Prismen ab. Er wurde zweimal aus Alkohol und zweimal aus Petroleumäther vom Siedepunkt 70—100° umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt bei 103°.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2 . C_2H_3O$	Gefunden	
C	77.14	76.70	76.89
H	5.71	5.54	5.67.

Ich unterlasse es vor der Hand, die wahrscheinliche Constitution der Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ sowie ihre Beziehungen zum Phenanthrenchinon zu discutiren und hoffe, diese Punkte durch ferneres Eingehen auf vorzunehmende Reactionen bald aufhellen zu können. Im Anschluss hieran beabsichtige ich, das Studium der Einwirkung von zinkorganischen Verbindungen auf andere Chinone und auf verwandte

Körper, wie Dibenzoyl, auszudehnen. Es ist nicht undenkbar, dass diese Reactionen ein Mittel zur Unterscheidung zwischen eigentlichen Chinonen und Doppelketonen liefern werden.

324. M. Fileti und A. Piccini: Ueber eine auffallende Zersetzung des salzsauren Phenyläthylamins.

(Eingegangen am 3. Juni.)

In der italienischen Correspondenz dieser Berichte (XII, 296) ist erwähnt, dass der Eine von uns bei Reduction des Amygdalins oder der Bittermandelölessenz, Phenyläthylamin, $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$, erhalten habe[1]).

Erhitzt man das Chlorhydrat (Schmelzpunkt 217°) dieses Amins in einem Fractionirkölbchen bis zum Sieden, so destillirt eine geringe Menge Oel über, während die Substanz sublimirt und sich an dem Halse des Kolbens ansetzt. Man setzt Wasser zu und destillirt mit den Dämpfen desselben die letzten Spuren des gebildeten Oels.

Die heiss filtrirte, wässerige Lösung lässt beim Erkalten Krystalle eines Chlorhydrats anschiessen, welches bei 265° C. schmilzt. Die Analyse zeigte, dass dasselbe salzsaures Diphenyläthylamin ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-CH_2 \\ C_6H_5-CH_2-CH_2 \end{matrix} \Big> NH.HCl.$$

In der Lösung findet sich neben unveränderter Substanz Salmiak vor.

Das eingangs erwähnte Oel wurde an folgenden Eigenschaften als Styrol erkannt: 1) an dem Siedepunkt, 2) an der Eigenschaft, sich zu Metastyrol zu polymerisiren, 3) an seinem Bibromür, Schmelzpunkt 70—71° C., welches analysirt wurde.

Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$\text{I)}\ 2(C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2.HCl) = NH_4Cl + (C_6H_5-CH_2-CH_2)_2NH.HCl.$$

$$\text{II)}\ C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2.HCl = NH_4Cl + C_6H_5-CH=CH_2.$$

Man könnte auch annehmen, dass das salzsaure Diphenyläthylamin sich weiter in Styrol und Salmiak zerlege. Ausführlichere Mittheilung findet sich in der Gazzetta chimica italiana.

Rom, Istituto chimico.

[1]) Nach neueren Beobachtungen ist diese Basis flüssig und nicht schmelzbar bei 101—104°, wie anfangs angegeben worden war. Jene feste Substanz ist das Carbonat der Base, welches leicht durch die Kohlensäure der Luft gebildet wird.

325. Adolf Baeyer: Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 4. Juli.)

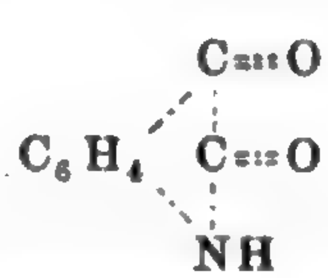
I. Isatin.

Hydroisatin.

Die gelbrothe Lösung von Isatin in Eisessig wird schon in der Kälte durch Zinkstaub schnell entfärbt. Die ursprüngliche Farbe tritt aber beim Stehen der filtrirten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen wieder ein. Ein gleiches Verhalten zeigt eine alkoholische, mit Eisessig oder wenig Salzsäure versetzte Lösung. Ebenso wird auch die hellgelbe Lösung des Acetylisatins in Eisessig durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weisse Substanz, die an der Luft schnell in Acetylisatin zurückverwandelt wird. Kocht man andererseits eine mit wenig Salzsäure versetzte, wässerige Lösung von Isatin mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit eine dauernde Entfärbung ein und Aether extrahirt daraus Dioxindol in reinem Zustande. Da die Ausbeute nahezu quantitativ ist, eignet sich diese Methode zur Darstellung des Dioxindols, nur ist dabei zu beachten, dass alles Isatin gelöst sein muss, weil sich sonst Isatyd bildet. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich, Isatin mit wenig Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub einige Zeit zu kochen, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass das Dioxindol nicht, wie man bisher geglaubt hat, das erste Reductionsprodukt des Isatins ist, sondern dass diese Stelle dem Hydroisatin zukommt. Ob die Bildung des Dioxindols indessen durch die des Hydroisatins hindurchgeht, ist zweifelhaft, weil die mit Zinkstaub versetzte und entfärbte Lösung beim Kochen sich wieder vorübergehend gelb färbt.

Sucht man die Entstehung des Hydroisatins nach der Kekulé'schen Formel zu erklären, so stösst man auf bedeutende Schwierigkeiten. Die Formel

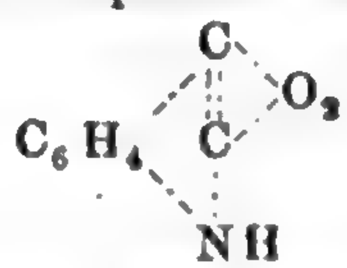


gestattet nach der üblichen Betrachtungsweise nur an zwei Stellen eine Reduction: entweder an dem ersten oder am zweiten C=O vom Benzol aus gerechnet. Die Reduction des ersten C=O ist ausgeschlossen, weil die entsprechende Substanz das Dioxindol ist; die des zweiten würde eine an der entsprechenden Stelle dem Aldehydammoniak analog constituirte Substanz erzeugen. Diese Annahme ist

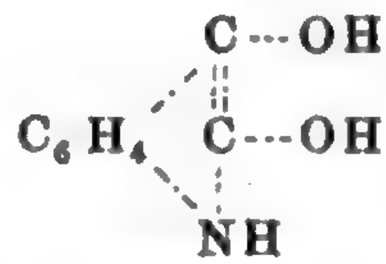
im höchsten Grade unwahrscheinlich, weil die Rückbildung des Isatins beim Kochen der Lösung dem Uebergange von Aldehydammoniak in Acetamid entsprechen würde.

Eine Sprengung der Kette würde nur unter Bildung einer Aldehyd- und einer Amidogruppe denkbar sein, welche aber nach den bekannten Thatsachen sofort zu einer weiteren Condensation Veranlassung geben müssten.

Sehr leicht ist dagegen die Bildung des Hydroisatins nach meiner Formel zu erklären, da diese dem Uebergange des Chinons in das Hydrochinon entsprechen würde:



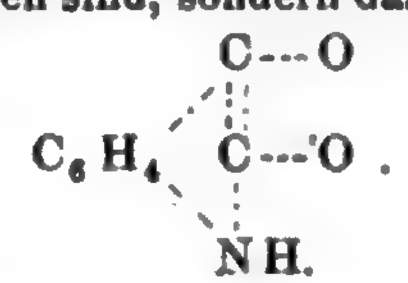
Isatin



Hydroisatin.

Nach dieser letzteren Annahme würde die Bildung des Dioxindols entweder auf Wasseraddition zum Hydroisatin, oder auf Rückbildung des Hydroisatins zu Isatin und Lösung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome durch Umwandlung der CO-gruppe in C(OH)H beruhen.

Da übrigens das Isatinchlorid, welches nur ein Sauerstoffatom enthält, ebenso gefärbt und ebenso leicht angreifbar ist wie das Isatin, so kann man sich ebenso gut denken, dass die beiden Sauerstoffatome nicht mit einander verbunden sind, sondern dass sie einwerthig auftreten:



Die von anderer Seite für eine Verdoppelung der Formel des Isatins beigebrachten Gründe kann ich nicht für stichhaltig erklären.

Indophenin.

Die active Natur des Isatinsauerstoffs zeigt sich nicht nur in dem bekannten Verhalten gegen Basen, sondern tritt auch in bemerkenswerther Weise Phenolen, tertiären Basen und Kohlenwasserstoffen gegenüber hervor. Erwärmt man z. B. ein Gemisch von Isatin und Phenol gelinde mit conc. Salzsäure, so verschwindet die Farbe des Isatins; auf Wasserzusatz scheidet sich eine weisse Substanz ab, welche sich wie ein complicirtes Phenol verhält. In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelt, entsteht eine Substanz, deren alkalische Lösung violett gefärbt ist und das Spectrum des Phenolphtaleïns zeigt. Das Studium der Verbindungen des Isatins mit Phenolen und tertiären Basen ist noch nicht beendet.

Ebenso wie die Aldehyde sich mit den Phenolen schon durch Salzsäure, mit den Kohlenwasserstoffen dagegen nur durch concentrirte Schwefelsäure condensiren lassen, so findet auch die Vereinigung des Isatins mit Kohlenwasserstoffen nur bei Gegenwart dieser letzteren Säure statt.

Bringt man Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin u. s. w. mit Isatin und conc. Schwefelsäure zusammen, so tritt eine Condensation ein. Höchst auffallender Weise besitzt ein einziges dieser Produkte, die Benzolverbindung, von allen andern abweichende Eigenschaften. Es ist nämlich intensiv dunkelblau gefärbt, während bei Anwendung der anderen Kohlenwasserstoffe keine bei derartigen Condensationsvorgängen auffallende Farbe auftritt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass dieselbe ebenso zum Nachweis geringer Mengen von Isatin wie von Benzol benutzt werden kann. $\frac{1}{10}$ mg Isatin, in der Kälte mit Schwefelsäure und Benzol behandelt, giebt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit; beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von $\frac{1}{1000}$ mg eine deutlich grünblaue Färbung ein.

Isatin wird in der dreissigfachen Menge conc. Schwefelsäure gelöst und mit reinem Benzol geschüttelt, bis die Farbe rein blau geworden ist. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, sofort filtrirt und der Niederschlag erst mit heisser, sehr verdünnter Natronlauge und dann der Reihe nach mit Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether ausgekocht. Die so dargestellte, bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO$	Gefunden
C	84.21	83.8
H	5.26	5.7.

Aus diesen Zahlen, verglichen mit den Resultaten der unten mitgetheilten Analyse des Bromsubstitutionsproduktes, ergiebt sich für die Substanz, welche mit dem Namen Indophenin bezeichnet werden soll, die Formel $C_{20}H_{15}NO$ oder ein Multiplum davon. Ein Molekül Isatin verbindet sich mit zwei Molekülen Benzol unter Austritt von einem Molekül Wasser:

$$C_8H_5NO_2 + 2\,C_6H_6 = \underset{\text{Indophenin}}{C_{20}H_{15}NO} + H_2O.$$

Das nach der angegebenen Weise dargestellte Indophenin stellt ein blaues, dem Indigblau vollständig gleichendes Pulver dar, welches auch beim Reiben Kupferglanz zeigt. In Wasser und in Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer löslich mit intensiv blauer Farbe; mit derselben Farbe ist es leicht löslich in conc. Schwefelsäure und wird beim Erhitzen auf 100° damit nicht verändert. Wasser und Alkohol scheiden es aus dieser Lösung in blauen Flocken ab. In Phenol ist es leicht löslich und kann daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen Nadeln

krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu sublimiren. Es löst sich unverändert in kalter, conc. Salpetersäure, wird aber beim Erwärmen zersetzt. Die gelbbraune Lösung giebt mit Wasser schmutziggelbe Flocken.

Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure, alkoholische Kalilösung und Zinkstaub lösen die Substanz zu farblosen Flüssigkeiten auf, aus denen sich bei Luftzutritt der Farbstoff unverändert wieder abscheidet. Eine über die Küpenbildung hinausgehende Reduction wurde nicht beobachtet und es ist das Indophenin daher in dieser Beziehung viel beständiger als das Indigblau.

Was die Bildung des Indophenins betrifft, so ist dieselbe ein neuer Beweis für die Aehnlichkeit des Isatins mit dem Phenanthrenchinon, da Laubenheimer[1]) schon 1875 gezeigt hat, dass dieser Körper, mit conc. Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffen behandelt, ähnliche blaugefärbte Substanzen liefert.

Bromindophenin.

Zur genaueren Feststellung des Verhältnisses, in welchem das Benzol sich mit dem Isatin verbindet, wurde ein Bromsubstitutionsprodukt des Indophenins dargestellt. Da Brombenzol, mit Isatin und conc. Schwefelsäure zusammengebracht, keine blaue Färbung erzeugt, wurde Bromisatin in Anwendung genommen, welches sich Benzol gegenüber genau wie Isatin verhält. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Substanz sind genau ebenso wie bei der nicht gebromten. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}NOBr$	Gefunden
C	65.97	65.63
H	3.84	3.67
Br	21.97	21.66,

wodurch die oben angegebene Bildungsgleichung des Indophenins vollständig bestätigt wird.

Nitroisatin.

Nitroisatin, welches bisher noch nicht dargestellt wurde, kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

1 Th. Isatin (in nicht zu grossen Mengen) wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt und langsam mit der berechneten Menge feingeriebenem Salpeter versetzt; nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroisatin in gelben, krystallinischen Körnern abscheidet. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in kleinen, rosettenartig gruppirten Nadeln abscheidet.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 224.

Die Formel $C_8 H_4 NO_2 (NO_2)$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	50.15
H	2.08	2.38
N	14.59	14.47.

Für sich erhitzt, schmilzt der Körper bei 226—230°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leichter und verhält sich in dieser Beziehung wie das Isatin, krystallisirt jedoch nicht so schön.

In Kali löst sie sich mit rothgelber Farbe, welche beim Erwärmen nicht heller wird. Beim Stehen scheidet sich das Kalisalz ab. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, entsteht ein farblos krystallisirendes Salz.

II. Oxindol und Indol.

Nitrooxindol.

Das Oxindol kann nach derselben Methode nitrirt werden wie das Isatin. 1 Th. Oxindol wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit hinzugefügt, giesst man darauf die Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form von gelben Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten wird. Die Formel $C_8 H_6 NO_2 NO$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	53.93	53.69
H	3.37	3.58
N	15.73	15.68.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz fängt bei 175° an sich zu zersetzen unter Bildung eines farblosen Sublimats. Das Nitrooxindol ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln ab. In Alkalien löst sich dasselbe mit rothgelber Farbe.

Retinindol.

Vor Kurzem habe ich eine Substanz beschrieben (d. Ber. XII, 459), welche durch Reduction des Chloroxindolchlorids mittelst Jodwasserstoffsäure entsteht, und die wegen ihrer harzigen Eigenschaften einerseits und ihrer Beziehungen zum Indol andrerseits den Namen Retinindol erhalten hat. Zur Darstellung wurde Oxindolchlorid, in Eisessig gelöst, mit einem grossen Ueberschuss einer conc. Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig versetzt. Die Lösung, welche sich unter schwacher Erwärmung schnell dunkelbraun färbt, wird nach einigem Stehen mit schwefliger Säure versetzt, von einigen gelben Flocken abfiltrirt und

producte dieser Oxydation sind die bis jetzt bekannten vier Oxyphtalsäuren.[1])

Um die erwähnten Beziehungen, sowie die im System noch vorhandenen Lücken klar hervortreten zu lassen, habe ich die obigen Körper in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Bei den darin angeführten Verbindungen habe ich die Stellungsbeziehung der mit dem Benzolrest C_6H_3 verbundenen Atomgruppen der Einfachheit wegen durch Zahlen bezeichnet. Am Fusse der Tabelle sind die erforderlichen Litteratur-Nachweise mitgetheilt.

Das Orthoxylenol ist noch nicht in Oxyorthophtalsäure übergeführt worden; Jacobsen [2]) hat aus der demselben entsprechenden Orthoxylolsulfonsäure Paraxylylsäure dargestellt. Die aus der Tabelle ersichtlichen Beziehungen des Orthoxylenols zu der Oxyorthophtalsäure und den übrigen Gliedern derselben Reihe sind aus der auf diese Weise ermittelten Constitution des Orthoxylenols erschlossen worden.

Versuche von Jacobsen [3]) haben die Bildung von β-Oxyisophtalsäure aus β-Metaxylenol, Versuche von Landshoff und Tiemann [4]) die Bildung von Oxyorthophtalsäure aus Paraaldehydometoxybenzoësäure im höchsten Grade wahrscheinlich gemacht; beide Uebergänge sind jedoch noch nicht endgültig nachgewiesen.

---

[1]) In dem nämlichen Verhältniss zu einer der vier Oxyphtalsäuren steht eine auf anderem Wege dargestellte Oxytoluylsäure, die Orthohomometoxybenzoësäure; dieselbe ist daher ebenfalls in die obige Tabelle aufgenommen worden.

[2]) Diese Berichte XI, 23.

[3]) Ebendaselbst XI, 902.

[4]) Siehe die vorstehende Mittheilung.

Xylenol	Orthoxylenol [1]) $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{2}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 61° Sdp. 225°		α-Metaxylenol [6]) $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{3}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}$ Sdp. 211.5°	
Homooxybenzylalkohole .	unbekannt	unbek.	Parahomosaligenin [7]) (Parahomosalicylalkohol) $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{3}{(CH_2OH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 105°	Isom. unbekannt
Oxytoluylaldehyde . . .	Metahomoparoxybenzaldehyd [2]) $C_6H_3\overset{1}{(COH)}\overset{2}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 110°	unbek.	Parahomosalicylaldehyd [8]) $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{3}{(COH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 56° Sdp. 217—218°	Orthohomoparoxybenzaldehyd [9]) $C_6H_3\overset{1}{(COH)}\overset{3}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 115°
Oxytoluylsäuren. . . .	Metahomoparoxybenzoësäure [3]) $C_6H_3\overset{1}{(COOH)}\overset{2}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 177—178°	unbek.	Parahomosalicylsäure [10]) $C_6H_3\overset{1}{(CH_3)}\overset{3}{(COOH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 151°	Orthohomoparoxybenzoësäure [11]) $C_6H_3\overset{1}{(COOH)}\overset{3}{(CH_3)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 172—173°
Alkoholooxybenzoësäuren	unbekannt	unbek.	Paraoxymethylsalicylsäure [12]) $C_6H_3\overset{1}{(CH_2OH)}\overset{3}{(COOH)}\overset{4}{(OH)}$ zersetzt sich über 160°	Orthooxymethylparoxybenzoësäure [13]) (Saligeninparacarbonsäure) $C_6H_3\overset{1}{(COOH)}\overset{3}{(CH_2OH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. über 270°
Aldehydooxybenzoësäuren	unbek.	Paraaldehydometoxybenzoësäure [4]) $C_6H_3\overset{1}{(COH)}\overset{2}{(COOH)}\overset{4}{(OH)}$ dickflüssig, zersetzt sich bei der Destillation	Paraaldehydosalicylsäure [14]) $C_6H_3\overset{1}{(COH)}\overset{3}{(COOH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 248—249°	Orthoaldehydoparoxybenzoësäure [15]) $C_6H_3\overset{1}{(COOH)}\overset{3}{(COH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 243—244°
Oxyphtalsäure	Oxyorthophtalsäure [5]) $C_6H_3\overset{1}{(COOH)}\overset{2}{(COOH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. 181°		α-Oxyisophtalsäure [16]) $C_6H_3\overset{1}{(COOH)}\overset{3}{(COOH)}\overset{4}{(OH)}$ Schmp. über 300°	

Xylenol	β-Metaxylenol [17]) 1 3 4 $C_6H_3(CH_3)(CH_3)(OH)$ Schmp. 74.5° Sdp. 211—212°	Paraxylenol [23]) 1 4 3 $C_6H_3(CH_3)(CH_3)(OH)$ Schmp. 74.5° Sdp. 211.5°	
Homooxybenzylalkohole .	unbekannt	unbekannt	unbekannt
Oxytoluylaldehyde . . .	Orthohomosalicylaldehyd [18]) 1 3 2 $C_6H_3(CH_3)(COH)(OH)$ Schmp. 17° Sdp. 208—209°	Metahomosalicylaldehyd [24]) 1 4 3 $C_6H_3(CH_3)(COH)(OH)$ Schmp. 54° Sdp. 222—223°	Isom. unbekannt
Oxytoluylsäuren . . .	Orthohomosalicylsäure [19]) 1 3 2 $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 162°	Metahomosalicylsäure [25]) 1 4 3 $C_6H_3(CH_3)(COOH)(OH)$ Schmp. 173°	Orthohomometoxybenzoësäure [26]) 1 4 3 $C_6H_3(COOH)(CH_3)(OH)$ Schmp. 203—204°
Alkoholooxybenzoësäuren	Orthooxymethylsalicylsäure [20]) (Saligeninorthocarbonsäure) 1 3 2 $C_6H_3(CH_2OH)(COOH)(OH)$ Schmp. 142°	unbekannt	unbekannt
Aldehydooxybenzoësäuren	Orthoaldehydosalicylsäure [21]) 1 3 2 $C_6H_3(COH)(COOH)(OH)$ Schmp. 179°	unbekannt	Orthoaldehydometoxybenzoësäure [27]) 1 4 3 $C_6H_3(COOH)(COH)(OH)$ Schmp. 234°
Oxyphtalsäure	β-Oxyisophtalsäure [22]) 1 3 2 $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. 242°	Oxyterephtalsäure [28]) 1 4 3 $C_6H_3(COOH)(COOH)(OH)$ Schmp. über 300°	